This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Harvard Medical School

[redacted]

Purchased

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, G. J. W. BREMER, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
A. F. HOLLEMAN, C. A. LOBRY DE BRUYN, J. D. VAN DER
PLAATS, P. VAN ROMBURGH, et H. P. WIJSMAN Jr.

TOME XII.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur.
1893.

LIBRARY OF THE
HARVARD MEDICAL
Purchased
Degrand Fund
26 February
1923

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide phosphorique,

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Toutes les fois que, dans l'analyse chimique, on peut remplacer l'analyse d'un corps en poids par une analyse en volume, on aura fait une épargne de temps plus ou moins considérable. On ne peut donc pas s'étonner que des méthodes volumétriques pour le dosage de l'acide phosphorique, dosage qui doit être exécuté plusieurs fois chaque jour dans les laboratoires agricoles et commerciaux, soient continuellement proposées.

Voici un exposé sommaire de celles que j'ai trouvées dans la littérature chimique.

1. La méthode uranique. Elle se base sur l'insolubilité du phosphate d'uranyle dans l'acide acétique dilué. La fin de l'opération est indiquée par le ferrocyanure de potassium en mêlant une petite goutte de la solution phosphorique qu'il faut doser avec une goutte de la solution du ferrocyanure; dès qu'il se forme le précipité brun de prussiate d'uranyle, la liqueur uranique titrée est en excès.

Cette méthode a été en usage pendant quelques années dans les laboratoires agricoles de l'Allemagne et des Pays-Bas. C'est surtout après les recherches soigneuses de M.M. Abesser, Jani et Maercker [1]), qu'elle fut admise. Ces auteurs montrèrent qu'on n'obtient de résultats exacts (concordants avec la méthode molybdique), qu'en fixant le titre de la solution uranique avec une solution phosphorique qui a à peu près la même composition que celle qu'il faut analyser. Ainsi, pour l'analyse de solutions qui contiennent de l'acide phosphorique et de la chaux, il n'est pas de rigueur de fixer le titre de la solution uranique avec une autre de phosphate de soude; mais il faut employer pour ce but le phosphate de calcium.

Cependant, depuis peu d'années la méthode n'est plus employée. Ce n'est pas parce qu'on en a trouvé une autre qui permet le dosage plus rapidement; au contraire, la méthode citrique qui l'a remplacée, méthode de pesage, coûte bien plus de temps. Il me semble qu'il en faut chercher surtout la cause dans le peu de sensibilité de l'indicateur. Il est vrai que plusieurs personnes peuvent obtenir des résultats exacts avec elle; mais il y en a aussi un grand nombre d'autres dont les yeux sont probablement moins sensibles qui ne le peuvent pas.

Mais sans doute tous seront d'accord que ce dosage est loin d'être aussi exact que par exemple celui d'un acide fort avec la phénolphtaléine comme indicateur.

2. La méthode de M. Joly [2]). Elle se base sur l'emploi de deux indicateurs, la phénolphtaléine et le méthyl-orangé. Le premier vire au rouge, quand deux des trois équivalents de l'acide phosphorique sont neutralisés; le second, quand le premier équivalent est saturé. Ces faits donnés, on peut titrer de la manière suivante l'acide phosphorique libre, dans une solution contenant p. e. encore de

---

1) Fres. Z. **12**, 254.
2) C. r. **100**, 55.

l'acide chlorhydrique. On titre d'abord en employant le méthyl-orangé comme indicateur. Celui-ci vire quand tout l'acide chlorhydrique et le premier équivalent de l'acide phosphorique sont neutralisés. Par un second dosage volumétrique en présence de la phénolphtaléine on trouve tout l'acide chlorhydrique et deux des équivalents de l'acide phosphorique. La différence des deux dosages fait trouver la quantité de celui-ci.

Le principe de cette méthode, c'est-à-dire la différence dans les propriétés de ces indicateurs, est employé par deux chimistes pour doser l'acide phosphorique combiné à la chaux, spécialement pour le cas des superphosphates dont la solution aqueuse contient $Ca(H_2PO_4)_2$ et $CaSO_4$ avec un petit excès d'acide phosphorique ou sulfurique, et presque toujours un peu d'alumine et d'oxyde de fer.

3. La méthode de M. Mollenda[1]). La solution du superphosphate est neutralisée; on y ajoute une solution neutre d'oxalate de soude pour éloigner la chaux. On obtient ainsi une solution de NaH_2PO_4 qui est titrée avec de la soude caustique demi-normale, en présence de la phénolphtaléine. On peut reconnaître facilement la fin de l'opération; cependant la méthode semble insuffisante. Du moins M. Thomsen[2]) observe que dans la précipitation de la chaux avec l'oxalate une petite quantité d'acide phosphorique est entraînée; M. Mollenda n'a pas tenu compte non plus de la présence des oxydes de fer et d'aluminium qui, d'après M. Thomsen, causent des erreurs dans les résultats.

4. L'autre méthode, basée sur l'emploi des deux indicateurs, est celle de M. Emmerling[3]). Elle aussi a pour but spécial le dosage de l'acide phosphorique soluble des superphosphates. M. Emmerling mélange la solution du super-

---

1) Fres. Z. **22**, 155.
2) Fres. Z. **24**, 232.
3) Landw. Versuchsst. **1886**, 429.

phosphate avec une autre de chlorure de calcium et verse ce mélange dans une quantité mesurée d'une lessive diluée de soude, de titre connu, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. La réaction suivante a lieu:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaCl_2 + 4\,NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 4H_2O.$$

La liqueur deviendra donc incolore, quand sur 4 NaOH on ajoute 1 P_2O_5. Cependant on n'a pas encore tenu compte de la présence possible et probable, soit d'acide sulfurique, soit d'acide phosphorique libres. Il faut donc appliquer encore une correction. Or, on la trouve en titrant le mélange avec le méthylorangé comme indicateur. Quand on a de l'acide sulfurique libre dans la liqueur, l'indicateur vire au moment de la neutralisation; si au contraire l'acide phosphorique était présent à l'état libre, il virera dès que le premier équivalent sera neutralisé, quand donc sur 1 P_2O_5 sont employés 2 NaOH; mais dans ce cas cet acide libre aura exigé au premier dosage 6 NaOH sur 1 P_2O_5. En soustrayant donc le résultat de ce second dosage de celui du premier, on saura exactement combien on a employé de NaOH pour indiquer l'acide phosphorique dans la proportion 4 NaOH sur 1 P_2O_5. Aussi la présence de fer ou d'aluminium ne change pas cette proportion. La réaction s'accomplissant dans ce cas selon l'équation:

$$Fe^{III}(H_2PO_4)_3 + 3\,CaCl_2 + 6\,NaOH = Fe^{III}PO_4 + \\ + Ca_3(PO_4)_2 + 6\,NaCl + 6\,H_2O$$

on voit qu'ici encore 2 NaOH indiquent 1 P_2O_5.

Si ingénieuse que soit cette méthode, elle n'est jamais employée. D'abord, les résultats de M. Emmerling lui-même ont été presque toujours un peu plus élevés (en moyenne 0.16 %) que ceux, obtenus avec les méthodes uranique ou molybdique. Mais il y a encore un autre obstacle sérieux, c'est que le virement est très difficile à saisir. M. Emmerling l'observe d'ailleurs lui-même; et M. de Vries, premier assistant de mon laboratoire qui a eu l'obligeance d'exécuter

quelques-uns de ces dosages l'a constaté aussi; on reste toujours incertain, non pas pour deux ou trois gouttes de plus ou de moins, mais pour un centimètre à peu près, si le terme est atteint.

5. La méthode de M. GRETE[1]). Pour ce que j'en sais on n'a publié sur cette méthode qu'une communication provisoire; il faut donc attendre les publications ultérieures de ce chimiste avant de pouvoir se prononcer sur elle. Le principe de la méthode consiste en ce que l'acide phosphorique peut être titré par une liqueur molybdique, en ajoutant à la solution phosphorique de la gélatine et du nitrate d'ammonium.

Enfin il faut mentionner:

6. La méthode de M. MATTEO SPICA[2]). Quoique encore cette méthode ne manque pas d'ingéniosité, elle est tout-à-fait insuffisante dans sa forme présente. M. SPICA a spécialement en vue le dosage de l'acide phosphorique dans les scories de déphosphoration. Celles-ci sont attaquées par l'acide sulfurique concentré; l'excès de cet acide est chassé à peu près en élevant la température. Ainsi on obtient (selon M. SPICA) un résidu qui contient tous les oxydes basiques combinés à cet acide, tandis que l'acide phosphorique s'y trouve à l'état libre. Celui-ci est séparé des sulfates par de l'alcool absolu. L'alcool est évaporé et le résidu d'acide phosphorique neutralisé pour deux tiers par de la soude caustique (avec la phénolphtaléine comme indicateur). On a donc obtenu ainsi une solution de Na_2HPO_4, contenant tout l'acide phosphorique des scories. Enfin elle est titrée avec une solution d'alun ferri-potassique de concentration connue. Dans ce dosage M. SPICA fait usage de l'acide salicylique comme indicateur. Le terme de l'opération est accusé par la couleur violette du salicylate de fer.

M.M. ARNOLD et WEDEMELJER[3]) ont essayé cette méthode;

---

1) B. 21, 2762.

2) Le stazioni sperimentali Agrarie Italiane. Vol. 22. Fascicolo 1.

3) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1892, 603.

ils ont constaté: *a*) que l'on ne peut pas porter en solution tout l'acide phosphorique par l'alcool absolu, même en employant une quantité assez grande de ce dernier (1 L. sur 5 gr. de scories); *b*) que le virement est difficile à saisir. Les dosages que M. DE VRIES et moi avons faits confirment pleinement les résultats de ces chimistes.

L'aperçu des méthodes proposées fait donc voir, que quelques-unes doivent être écartées parcequ'elles ne sont pas basées sur des principes exacts; tandis que pour presque toutes les autres l'objection existe que la fin de l'opération est difficile à constater. Avant tout il fallait donc chercher une amélioration sur ce point essentiel. Or la méthode volumétrique, décrite ci-dessous, ne laisse rien à désirer à cet égard, parce qu'elle réduit le dosage à une analyse volumétrique d'argent suivant M. VOLHARD. Elle est applicable dans tous les cas où l'acide phosphorique est à l'état libre ou combiné aux alcalis, et aux alcalis terreux; en employant une correction, aussi dans le cas où il se trouve dans la solution, outre les bases nommées, un peu de fer et d'aluminium. Quant à la présence des métaux lourds, il faut d'abord les éloigner par l'acide sulfhydrique; enfin en général elle n'est pas applicable en présence des métaux du groupe analytique du sulfhydrate d'ammoniaque.

Outre l'acide phosphorique, la solution peut contenir les acides sulfurique et nitrique; l'acide chlorhydrique doit être éloigné, ou mis en compte.

On voit donc que le procédé est applicable dans les mêmes cas que la méthode uranique.

Principe de la méthode.

En mettant ensemble des solutions de Na_2HPO_4 et de $AgAzO_3$, une réaction a lieu, donnée par l'équation:

$$Na_2HPO_4 + 3\,AgAzO_3 = Ag_3PO_4 + 2\,NaAzO_3 + HAzO_3.$$

Le phosphate d'argent, insoluble dans l'eau, se précipite

comme poudre jaune, assez sensible pour la lumière. Cette précipitation n'est pas quantitative; l'acide azotique, mis en liberté, tient une partie en solution. Mais, en ajoutant de l'acétate de soude en excès, le reste de l'acide phosphorique est précipité sous forme de phosphate d'argent; et cette précipitation est tellement exacte que dans la solution filtrée la liqueur molybdique ne l'indique plus. Il faut seulement avoir soin de mettre le phosphate d'argent à l'abri de la lumière, ce qui se fait très simplement en appliquant une mince couche de vernis très-foncé à l'extérieur du matras, de l'entonnoir et du verre de montre qui doit le couvrir. En outre, le commerce livre maintenant ces objets en verre de couleur brun-jaune.

Le traitement du phosphate d'argent à l'abri de la lumière est un point essentiel pour l'exactitude du dosage.

Quand la solution phosphorique est acide, l'addition de l'acétate de soude ne suffit plus pour la séparation quantitative de l'acide phosphorique. Il faut alors neutraliser la solution en ajoutant de l'alcali caustique jusqu'au virement de la phénolphtaléine. En effet, l'acide phosphorique se trouve alors sous forme de Na_2HPO_4 dans la solution, et sa précipitation sera de nouveau quantitative.

En ajoutant à la liqueur phosphorique un excès d'une solution de nitrate d'argent de titre connu, on comprend facilement, qu'en titrant dans la liqueur filtrée l'argent, on connaîtra la quantité d'argent précipitée combinée dans Ag_3PO_4, et par là la quantité cherchée d'acide phosphorique.

Pour le titrage de l'argent j'ai employé la méthode de M. Volhard. En employant des solutions décinormales pour l'argent et le rhodanate, on trouve la quantité de P_2O_5 en milligrammes, en multipliant le nombre des centimètres cubes de la solution argentique trouvé par

2.366.

1 mgr. de P_2O_5 correspond donc à $\frac{1}{2.366} = 0.42$ c.M³. de solution argentique. Quand on se rappelle que la fin du

dosage en question est parfaitement visible en ajoutant une goutte du rhodanate en excès, on voit que le dosage de l'acide phosphorique doit avoir un haut degré de certitude [1]).

Exécution de la méthode.

Ci-dessus il était déjà question d'une manière très simple pour abriter le phosphate d'argent contre la lumière. Je suppose dans ce qui suit que cela a toujours eu lieu. La méthode est alors exécutée de la manière suivante. Dans un ballon jaugeant 200 c.M³. on introduit 50 c.M³. de la liqueur à doser contenant 200 mgr. ou moins d'acide phosphorique; on y ajoute 10 c.M³. d'une solution environ normale d'acétate de soude, et après cela 4.5 c.M³. de solution argentique ($AgAzO_3$) $\frac{N}{10}$, ou la moitié d'une telle $\frac{N}{5}$ sur chaque 10 mgr. de P_2O_5 qu'on présume trouver; il est bon d'éviter un grand excès d'argent, et quand le contenu de P_2O_5 est supposé élevé, de diluer la liqueur dans le matras avant l'addition de l'argent. En attendant on a déterminé avec 10 autres c.M³. de la liqueur à doser, en employant la phénolphtaléine, combien de c.M³. d'une solution d'alcali caustique à peu près décinormale il faut, pour atteindre le virement de l'indicateur. Après l'addition de l'argent on introduit dans le matras cinq fois la quantité de la même lessive diluée, employée pour le titrage des 10 c.M³. de la liqueur à doser. Cependant pour être sûr de n'y pas ajouter une quantité trop grande, on prend 0.5 c.M³. de moins; encore ainsi la liqueur molybdique n'accuse pas d'acide phosphorique. Maintenant on porte le volume

---

1) M. Chancel a déjà employé d'une autre manière une combinaison d'argent dans le dosage de l'acide phosphorique (Voyez Fresenius Quant. Anal. I, 415). Les phosphates sont dissouts dans de l'acide nitrique. On ajoute à la solution du nitrate, puis du carbonate d'argent L'acide phosphorique est précipité ainsi comme Ag_3PO_4. Ce sel est ensuite dissous dans de l'acide nitrique, l'argent est précipité par de l'acide chlorhydrique et dans le filtrat l'acide phosphorique est dosé selon une des méthodes usuelles.

total à 200 c.M³., on mélange soigneusement, et on filtre, ce qui se fait le mieux par un filtre à plis. Presque toujours le filtrat est tout-à-fait clair en filtrant une fois. Enfin 100 c.M³. du filtrat sont titrés par la méthode de M. VOLHARD. Par la présence de l'acide acétique dans la liqueur à titrer, celle-ci prend une couleur rouge foncé en y ajoutan l'indicateur (alun potassico-ferrique); cependant, quelques gouttes d'acide nitrique concentré la font disparaître.

Analyses.

Dans le tableau suivant j'ai réuni les analyses, exécutées suivant la méthode que je viens de décrire; j'y ai ajouté les observations qui me semblaient utiles.

Méthode argentique.	Méthode citrique.	Méthode molybdique.	c.c. de KOH $\frac{N}{10}$ nécessaires pour 10c.c.	Observations.
95.4 mgr de P_2O_5	94.0 mgr de P_2O_5	—	5.5	Solution préparée par digestion de $Ca_3(PO_4)_2$ avec de l'acide sulfurique dilué, et filtration du $CaSO_4$.
94.4 „ „	94.0 „ „	—	5.3	idem; autre solution.
100.3 „ „	100.7 „ „	—	5.3	idem.
70.7 „ „	—	70.3 mgr	8.0	Solution de Na_2HPO_4, à laquelle fut ajoutée un peu d'acide sulfurique.
70.7 „ „	—	70.3 „	8.0	
88.0 „ „	86.4 mgr „	—	8.3	Solution de $Ca_3(PO_4)_2$ dans de l'acide nitrique dilué.
80.0 „ „	79.2 „ „	—	4.2	Solution contenant du Na_2HPO_4, du $Ca_3(PO_4)_2$ et de l'acide nitrique.
200.6 „ „	199.6 „ „	précipité directement par la solution magnésienne.		Solution de Na_2HPO_4 pur, contenant suivant le calcul 200 mgr. de P_2O_5.

Présence d'ammoniaque. En général elle excluera l'emploi direct de la méthode, parce que dans ce cas la phénolphtaléine ne peut être employée comme indicateur.

Pour se tirer de la difficulté, il est nécessaire de chasser auparavant l'ammoniaque par des alcalis caustiques, d'acidifier la liqueur et de ne titrer qu'après cette opération. Cependant quand on connaît l'acidité de la solution, une petite quantité d'ammoniaque n'entraîne pas de complications, comme on le voit dans le tableau suivant.

Méthode argentique.	Calculé.	Observations.
70.7 mgr de P_2O_5	70.7 mgr de P_2O_5	Solution de $Na(AzH_4)HPO_4$.
70.7 „ „	70.7 „ „	idem.
69.1 „ „	70.3 „ „	Même solution; à 50 c.M³. sont ajoutés 0.2 gr. de AzH_4AzO_3. Le filtrat de Ag_3PO_4 donnait une faible réaction avec la liqueur molybdique.
80.0 „ „	79.2 „ „	Solution de $Na(AzH_4)HPO_4$ à laquelle fut ajouté 1 gr. de $MgSO_4$ sur 50 cM³. Tenu en solution par une petite quantité d'acide nitrique, qui fut neutralisé après l'addition du nitrate d'argent.

Présence simultanée des alcalis, de la chaux et d'un peu de fer et d'aluminium. En employant dans ce cas la méthode, comme elle est décrite, on trouve un déficit de P_2O_5, causé par la précipitation des métaux nommés par l'acétate sous forme de phosphates. C'est encore le cas en ajoutant d'abord le nitrate d'argent et puis l'acétate. Il faut donc se débarasser du fer et de l'aluminium, et le moyen le plus simple me semble pour le moment l'emploi de l'acétate de soude. En présence de ces métaux la méthode est exécutée ainsi. On prend 100 c.M³. de la solution; on y ajoute 20 c.M³. de solution normale d'acétate de soude, ce qui cause un précipité. On filtre et dans 50 c.M³. du filtrat on détermine l'acide phosphorique de la manière décrite. Cependant, parce que la liqueur est diluée par l'addition de l'acétate dans la proportion de 6 : 5,

il suffit d'employer 4 c.M³. de solution argentique décinormale pour chaque 10 mgr. de P_2O_5 que l'on suppose trouver.

Le précipité causé par l'acétate est lavé avec de l'eau tiède jusqu'à la disparition de la réaction acide (tournesol). On le brûle avec le filtre; son poids, multiplié par $\frac{0.45}{2}$, donne le nombre de mgr. de P_2O_5 qu'il faut ajouter à celui, trouvé dans le dosage volumétrique. On remarquera que cette manière d'agir est la même que celle qui est suivie dans la méthode uranique, pour le cas de la présence des métaux nommés.

Dans le tableau suivant je réunis tous les dosages, exécutés comme je viens de le décrire.

Méthode argentique.	Méthode citrique.	Méthode molybdique.	c.M³. $\frac{N}{10}$ KOH sur 10 c.M³. de la solution.	Poids du précipité de (Al)FePO₄.
140.3 mgr de P_2O_5	139.5 mgr de P_2O_5	—	6.0	96.2 mgr.
54.9 „ „	—	55.0 mgr. de P_2O_5	3.2	—
110.9 „ „	—	110.0 „ „ „	6.3	54.5 „
110.0 „ „	—	110.0 „ „ „	6.5	20.5 „
139.6 „ „	141.4 „ „	—	5.45	48.7 „
180.2 „ „	177.9 „ „	—	6.9	51.7 „
176.8 „ „	172.9 „ „	—	6.9	54.3 „
181.1 „ „	178.9 „ „	—	7.0	51.5 „

On voit que dans ce cas les résultats ne sont pas aussi bons que dans l'absence du fer et de l'aluminium; ils sont un peu trop élevés. Ce point exige donc encore une étude plus spéciale que j'espère pouvoir exécuter bientôt.

Groningue, 12 Avril 1893.

Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique,

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

En étudiant quelques dérivés de l'acide camphorique [1]) nous avons aussi préparé l'imide de cet acide et quelques imides substituées. C'est en tâchant d'obtenir celles-ci suivant un nouveau procédé, que nous avons trouvé les isoimides qui forment le sujet de ce mémoire. Qu'il nous soit permis de dire d'abord quelques mots sur les imides, afin de faciliter la comparaison avec les isoimides dont nous parlerons après.

C'est M. WINZER [2]) qui le premier a obtenu la camphorimide à l'état pur, en chauffant dans des tubes scellés à 160° l'anhydride camphorique avec de l'ammoniaque alcoolique [3]). C'est un corps très stable, fondant à 248°—249° et distillant à 300° (d'après notre détermination, la colonne de mercure ne se trouvant pas tout à fait dans les vapeurs).

---

1) Nous envisageons l'acide camphorique comme acide orthobibasique $C_8H_{14}<^{COOH}_{COOH}$.

2) LIEBIG's Annalen 257, p. 298.

3) On peut préparer aussi l'imide en chauffant le camphoramate d'ammonium pendant quelques heures à 160°–180° dans des tubes scellés; 30 grammes du sel nous donnèrent 20 grammes d'imide.

M.M. Wallach et Kamenski [1]) ont décrit l'éthylimide; ils l'ont préparée de deux manières; ou en chauffant le camphorate acide d'éthylammonium, ou par l'action du perchlorure de phosphore sur le même sel. La camphoréthylimide fond à 49°—50° et distille à 275°—276°.

Nous avons préparé la camphorméthylimide et la camphorbenzylimide, inconnues jusqu'ici. La première fut obtenue de deux manières; une fois nous avons isolé le sel d'argent de la camphorimide, en traitant celle-ci avec une lessive de potasse en quantité insuffisante pour la dissoudre tout à fait, et en ajoutant à cette solution de l'azotate d'argent; chauffé ensuite avec de l'iodure de méthyle au bain-marie dans des tubes scellés, le précipité argentique se transforme en camphorméthylimide qu'on sépare de l'iodure d'argent avec de l'éther. On obtient plus facilement la méthylimide en chauffant l'acide camphorméthylamique. L'imide substituée qui distille contient de l'anhydride camphorique; on la purifie par des cristallisations dans l'éther de pétrole et dans l'alcool dilué. Elle forme de beaux cristaux incolores, insolubles dans les alcalis et les amines [2]), ainsi que dans l'eau. Elle fond à 40°—42°, et bout à 270° (non corrigé).

Pour l'analyse la substance fut séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2279 gr. donnèrent 0.1843 gr. H_2O et 0.5667 gr. CO_2.
II. 0.3895 „ „ $22^1/_2$ c.c. d'azote à $13^3/_4$° et sous une pression de 765 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzCH_3$		Trouvé. I.	Trouvé. II.
C	67.7	67.8	—
H	8.7	9.—	—
Az	7.2	—	6.85

1) Liebig's Annalen 214 p. 248. — Quand on chauffe l'acide camphoréthylamique, le produit qui passe contient outre l'éthylimide de l'anhydride camphorique. En traitant le mélange par de l'éthylamine aqueuse, l'anhydride seul se dissout.

2) Pour la purification de cette imide on pourra probablement tirer parti de cette insolubilité.

Pour la préparation de la camphorbenzylimide nous avons chauffé le camphorbenzylamate de benzylammonium dans des tubes scellés à 160° pendant quelques heures. La masse résultante fut lavée avec un alcali pour enlever l'acide camphorbenzylamique; le résidu fut dissous dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Par l'évaporation on obtint de beaux cristaux incolores qui, séchés sur de l'acide sulfurique, fondent à 58°—62°. Ils sont insolubles dans l'eau, les alcalis et les amines.

0.5402 gr. donnèrent $22^1/_4$ c.c. d'azote à 2° et sous une pression de 769 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>AzC_7H_7$.	Trouvé.
Az = 5.2	5.2

Nous avons voulu préparer ces imides en appliquant aux acides camphoramiques la réaction bien connue de M. Anschuetz [1]) pour la formation des anhydrides d'acides. Les anhydrides des acides bibasiques sont formés des acides correspondants par l'action du chlorure d'acétyle d'après l'équation:

$$R<^{COOH}_{COOH} + CH_3 . COCl = R<^{CO}_{CO}>O + CH_3 . COOH + HCl.$$

On pouvait s'attendre à une réaction analogue pour les acides camphoramiques:

$$C_8H_{14}<^{CO . AzHR}_{COOH} + CH_3 . COCl = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>AzR + CH_3 . COOH + HCl.$$

Nous avons trouvé cependant que cette réaction n'a pas lieu; par l'action du chlorure d'acétyle sur les acides camphoramiques substitués on obtient des corps que nous

1) Liebig's Annalen 226, p. 1.

désignons sous le nom d'isoimides[1]). Pour la préparation de ces isoimides nous nous sommes servis aussi souvent de l'oxychlorure de phosphore au lieu du chlorure d'acétyle.

Nous avons étudié plus en détail la camphorméthylisoimide. Après plusieurs essais nous nous sommes arrêtés pour sa préparation au procédé suivant. On chauffe l'acide camphorméthylamique (1 partie) avec du chlorure d'acétyle (3 parties) pendant $1^1/_2$ heures à environ 80°. Quand on se sert de l'oxychlorure de phosphore on prend 2 parties de celui-ci sur la même quantité de l'acide et l'on chauffe à 100°—110°. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après refroidissement on traite le liquide avec du sulfure de carbone, pour enlever autant que possible l'excès du chlorure ou de l'oxychlorure. Le résidu huileux insoluble contient l'isoimide que l'on obtient de la manière suivante. On le dissout dans de l'eau froide, et on ajoute à la solution de l'éther et puis de la potasse ou de la soude en excès en agitant en même temps. Après évaporation de l'éther on obtient l'isoimide brute ($^1/_2$ partie environ). Pour la purifier on dirige à travers sa solution dans l'éther anhydre un courant d'acide chlorhydrique; la combinaison chlorhydrique qui se dépose est filtrée et lavée avec de l'éther sec. On ajoute alors au sel de l'éther et puis une lessive de potasse en ayant soin de bien agiter. Par l'évaporation de la solution éthérée on obtient l'isoimide que l'on sèche sur des plaques poreuses. Pour l'analyse nous l'avons recristallisée dans de l'éther anhydre et séchée sur de l'acide sulfurique.

I. 0.2034 gr. donnèrent 0.1657 gr. H_2O et 0.5033 gr. CO_2.
II. 0.3969 „ „ $23^1/_2$ c.c. d'azote à 12° et sous une pression de 768 m.m.

---

1) L'acide camphoramique lui-même donne avec le chlorure d'acétyle une isoimide que nous n'avons cependant pu isoler à l'état pur, voir p. 21.

Calculé pour $C_8H_{14}.C_2O_2.AzCH_3$		Trouvé. I.	II.
C	67.7	67.5	—
H	8.7	9.1	—
Az	7.2	—	7.1

La camphorméthylisoimide se dépose de sa solution éthérée sous forme de petits cristaux, prenant souvent la forme de tablettes oblongues et fondant de 134° à 136°. Elle est assez soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, le benzène et aussi à chaud dans l'éther de pétrole. L'eau froide transforme l'isoimide, sans en dissoudre plus que des traces, en acide camphorméthylamique; l'acide chlorhydrique dilué la dissout d'abord, mais bientôt la même transformation a lieu. Comme nous l'avons déjà dit, la combinaison de l'isoimide avec l'acide chlorhydrique se dépose, quand on dirige un courant de ce dernier à travers la solution éthérée de l'isoimide. Comme les résultats de nos analyses de ce sel nous font douter de sa pureté, nous ne les publions pas [1]). Quand on ajoute de la méthylamine aqueuse à l'isoimide, celle-ci se transforme en camphoryldiméthyldiamide. On obtient cette diamide sous la forme d'une poudre cristalline, quand on ajoute de l'éther à sa solution alcoolique. Elle fond de 244° à 247°.

I. 0.2206 gr. séchés à 90°—100° donnèrent 0.2002 gr. H_2O et 0.5175 gr. CO_2.

II. 0.2212 gr. donnèrent $23^1/_4$ c.c. d'azote à $14^1/_2$° et sous une pression de 761 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}<^{CO.AzH.CH_3}_{CO.AzH.CH_3}$		Trouvé. I.	II.
C	63.7	64.—	—
H	9.7	10.1	—
Az	12.4	—	12.4

1) Il ressort cependant de ces analyses, que l'acide chlorhydrique et l'isoimide se sont combinés à molécules égales.

En chauffant avec précaution la camphorméthylisoimide au-delà du point de fusion, une réaction a lieu, se manifestant par un dégagement de chaleur. L'isoimide se transforme en camphorméthylimide, distillant de 265° à 270°. Pour l'analyse cette dernière fut cristallisée dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool dilué. Séchée sur de l'acide sulfurique, elle fondait à 44°—45° [1]).

I. 0.1945 gr. donnèrent 0.1556 gr. H_2O et 0.4783 gr. CO_2.
II. 0.4008 „ „ 24 c.c. d'azote à 17° et sous une pression de 758 m.m.

Calculé pour $C_{11}H_{17}AzO_2$		Trouvé. I.	II.
C	67.7	67.1	—
H	8.7	8.9	—
Az	7.2	—	6.9

Nous avons encore préparé l'éthylisoimide et la benzylisoimide de l'acide camphorique. On les obtient de la même manière que l'isométhylimide. La première se dépose par le refroidissement de sa solution dans l'éther de pétrole en tablettes, fondant de 80° à 82°.

I. 0.209 gr. séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.1787 gr. H_2O et 0.5236 gr. CO_2.
II. 0.405 gr. donnèrent $23^1/_8$ c.c. d'azote à 17° et sous une pression de 758 m.m.

Calculé pour $C_8H_{14}.C_2O_2.AzC_2H_5$		Trouvé. I.	II.
C	68.9	68.3	—
H	9.1	9.5	—
Az	6.7	—	6.6

Par l'évaporation de sa solution éthérée la camphorben-

1) Le point de fusion de la méthylimide, obtenue suivant d'autres méthodes, se trouve à 40°—42° (voir p. 13); les propriétés de ces différentes substances ne laissent cependant pas de doute, qu'elles ne soient identiques.

zylisoimide se présente à l'état de petites tablettes, fondant de 63° à 66°.

I. 02219 gr. séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.1636 gr. H_2O et 0.6131 gr. CO_2.

II. 0.5700 gr. donnèrent 24 c.c. d'azote à $9^1/_2$° et sous une pression de 770 m.m.

Calculé pour		Trouvé.	
$C_8H_{14}.C_2O_2.AzC_7H_7$		I.	II.
C	75.3	75.4	—
H	7.7	8.2	—
Az	5.2	—	5.1

Malgré maints efforts il nous a été impossible jusqu'à présent d'isoler les isoimides substituées d'autres acides orthobibasiques [1]). Chez l'acide phtalique seulement nous avons pu démontrer leur formation. Quand on chauffe l'acide phtalméthylamique avec du chlorure d'acétyle, on obtient un produit qui, lavé avec du sulfure de carbone, contient des quantités notables d'acide chlorhydrique. Il se dissout à froid dans l'eau; bientôt de l'acide phtalméthylamique se dépose. La méthylamine aqueuse le transforme en phtaldiméthyldiamide (qui fond de 183° à 185° en se décomposant). Quand on le chauffe, de l'acide chlorhydrique se dégage; ce qui distille est de la phtalméthylimide. Comme ces réactions correspondent à celles de la camphorméthylisoimide, nous nous croyons en droit de considérer le produit en question comme de la phtalméthylisoimide combinée, du moins en partie, avec de l'acide chlorhydrique.

---

1) Bien que nous ne les ayons non plus pu obtenir à l'état pur, il nous semble découler des observations, citées plus loin, que les isoimides non substituées des acides orthobibasiques sont formées dans certaines conditions (voir p. 21).

Quelle constitution doit on attribuer à ces isomides de l'acide camphorique? On pourrait se figurer, qu'elles ne diffèrent des imides que par leur poids moléculaire. Nous avons pu démontrer cependant que ceci n'est pas le cas. Les poids moléculaires de la méthylimide, de la méthylisoimide et de l'éthylisoimide [1]) furent déterminés en partie selon le procédé de M. Beckmann, en partie selon celui de M. Raoult; on les trouva d'accord avec la formule

$$C_8H_{14} . C_2O_2AzX (X = CH_3 . C_2H_5).$$

Il nous semble découler de quelques observations dont nous parlerons tout à l'heure, que l'isomérie entre ces imides et ces isoimides est de nature chimique. Rappelons que dans un mémoire publié dans ce Recueil [2]) nous avons pu démontrer, avec assez de certitude à ce qui nous semble, que la phtalimide est le composé symétrique de la formule $C_6H_4<^{CO}_{CO}>AzH$. Il paraît alors probable que les imides des autres acides bibasiques, entre autres celles de l'acide camphorique, aient une constitution analogue, c'est à dire qu'elles soient symétriques aussi. Aux isoimides nous attribuons au contraire les formules dissymétriques. Elles sont formées d'après les équations

$$C_8H_{14}<\begin{matrix} C{=}AzHR \\ {=}O \\ COOH \end{matrix} + CH_3 . COCl =$$

$$(A) \qquad = C_8H_{14}<\begin{matrix} C{=}AzR \\ {-}OH \\ COOH \end{matrix} + CH_3 . COCl =$$

$$= C_8H_{14}<\begin{matrix} C{=}AzR \\ >O \\ C{=}O \end{matrix} + ClH + CH_3 . COOH.$$

Dans cette réaction l'acide chlorhydrique se combine, du

---

1) Nous devons ces déterminations à MM. J. Arendsen de Wolff et J. Docters van Leeuwen à qui nous adressons tous nos remerciements.

2) Ce Recueil XI, p. 84.

moins partiellement, aux isoimides, probablement avec formation des composés

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C<\begin{array}{l}AzHR\\ Cl\end{array} \\ >O \\ C=O \end{array}\right.$$

Voici les raisons qui nous conduisent à cette interprétation. Dans une étude sur l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle [1]) nous avons déjà admis la formation, comme produit intermédiaire, d'une imide dissymétrique que nous n'avons pu isoler et qui, dans la réaction susdite, est transformée par l'ammoniaque en acide orthocyanobenzoïque [2]).

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C=Cl_2 \\ >O \\ C=O \end{array}\right. + AzH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C=AzH \\ >O \\ C=O \end{array}\right. + 2\,HCl$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C=AzH \\ >O \\ C=O \end{array}\right. + AzH_3 = C_6H_4<\begin{array}{l}CAz\\ COOAzH_4\end{array}.$$

Or, si l'action du chlorure d'acétyle et de l'oxychlorure de phosphore sur les acides camphoramiques substitués a lieu selon les équations (A), et si la même réaction peut être appliquée à des acides analogues non substitués $C_mH_n<\begin{array}{l}CO\,.\,AzH_2\\ COOH\end{array}$,

---

1) Ce Recueil l. c.

2) Nous tenons à faire la remarque suivante. En déterminant de nouveau le point de fusion de différents échantillons d'acide orthocyanobenzoïque, préparés il y a plus d'un an, nous avons trouvé que ce point s'est abaissé considérablement. Tandis que l'acide fondait alors à environ 180°, pour se solidifier ensuite en se transformant en phtalimide, il se liquéfie maintenant à environ 150° et se fige peu après. — Nous ne saurions dire encore quelle transformation a eu lieu; nous tenons seulement à communiquer cette observation, parce que M. Auger, dans son travail sur les chlorures de quelques acides bibasiques (Annales de Chimie et Physique, 6e sér. 22, p. 289), a trouvé pour l'acide orthocyanobenzoïque environ le même point de fusion (145°). Probablement ce savant a employé, pour sa détermination, un échantillon qui avait séjourné pendant quelque temps.

il sera possible de transformer l'acide phtalamique en phtalisoimide et (en tirant parti des résultats obtenus avec le chlorure de phtalyle) en acide orthocyanobenzoïque.

$$C_6H_4<^{CO\,.\,AzH_2}_{COOH} + CH_3COCl = C_6H_4<^{C=AzH}_{COOH}\!\!\!

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH$$

Camphorimide: point de fusion 248°—249°.

—

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzCH_3$$

Camphorméthylimide; point de fusion 40°—42°.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=AzCH_3\\ >O\\ C=O\end{matrix}\right.$$

Camphorméthylisoimide; point de fusion 134°—136°.

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzC_2H_5$$

Camphoréthylimide; point de fusion 49°—50°.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=AzC_2H_5\\ >O\\ C=O\end{matrix}\right.$$

Camphoréthylisoimide; point de fusion 80°—82°.

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzC_7H_7$$

Camphorbenzylimide; point de fusion 58°—62°.

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C=AzC_7H_7\\ >O\\ C=O\end{matrix}\right.$$

Camphorbenzylisoimide; point de fusion 63°—66°.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'adresser tous nos remerciements à M. M. van Breukeleveen qui a bien voulu se charger presque exclusivement de la partie expérimentale de ce travail.

Delft/Amsterdam, Mars 1893.

Sur l'éther ortho-éthylcamphorique,

PAR M.M. S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Depuis peu plusieurs auteurs [1]) ont fixé l'attention sur le fait, que les mono-éthers méthylique et éthylique de l'acide camphorique, désignés par M.M. BRUEHL et BRAUNSCHWEIG [2]) sous le nom d'ortho-éthers, peuvent être obtenus très facilelement par l'action du méthylate et de l'éthylate de sodium sur l'anhydride camphorique.

Cette même observation a été faite par nous [3]). Nous ne serions cependant pas revenus sur ce sujet, si nous n'avions pas trouvé que l'éther ortho-éthylcamphorique est un corps solide à la température ordinaire, tandis qu'il n'a été obtenu jusqu'ici à ce qu'il paraît, (voir la littérature que nous venons de citer) qu'à l'état huileux. Nous avons opéré de la manière suivante. L'anhydride camphorique (1 mol.) fut dissout dans de l'alcool éthylique absolu, contenant de l'éthy-

---

1) CAZENEUVE, Comptes Rendus 116, p. 148 et Bulletin de la Soc. Chimique 1893, p. 90.

HALLER, Comptes Rendus 114, p. 1516.

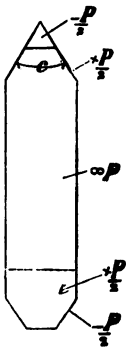
WALKER, Journ. Chem. Soc. Dec. 1892, p. 1088.

BRUEHL et BRAUNSCHWEIG, Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 26, p. 284.

2) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 25, p. 1796.

3) Voir le procès-verbal de la séance du 28 janvier 1893 de l'académie royale néerlandaise des sciences.

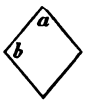
late de sodium (1 mol.); après évaporation du liquide au bain-marie le résidu fut dissous dans l'eau; en traitant la solution avec de l'éther, après l'avoir acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on lui enleva l'ortho-éther camphorique. Celui-ci se déposa à l'état huileux par l'évaporation de l'éther; la majeure partie se figea cependant après quelque temps. Nous l'avons purifié de deux manières différentes. Une fois nous l'avons cristallisé dans de l'éther sec, après l'avoir fait séjourner sur de la porcelaine dégourdie. Une autre fois nous l'avons précipité par de l'eau de sa solution dans de l'acétone. Ces opérations furent répétées jusqu'à ce que le point de fusion ne changeât plus. L'éther ortho-éthylcamphorique se dépose de sa solution éthérée sous forme de beaux cristaux, fondant de 46° à $47^1/_2$°. M. Behrens à Delft a bien voulu les soumettre à un examen cristallographique; nous lui adressons tous nos remerciements.



Type cristallin: ortho-rhombique. Les cristaux sont hémiédriques. Formes observées

$$\infty P;\ +\frac{P}{2};\ -\frac{P}{2}.$$

$$\angle a = 81°$$
$$\angle b = 99°30'$$
$$\angle c = 75°30'.$$



L'ortho-éther, obtenu en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique à travers une solution éthylalcoolique de l'acide camphorique, cristallisa de même en y ajoutant des traces de l'éther que nous venons de décrire. Après purification le point de fusion fut trouvé à 47°—$48^1/_2$°.

Les éthers cristallisés obtenus furent analysés après avoir été séchés sur de l'acide sulfurique: nous donnons ici les résultats.

I.	0,3292	gr.	donnèrent	0,7605	gr.	CO_2	et	0,2573	gr.	H_2O.
II.	0,3132	„	„	0,7322	„	CO_2	„	0,2495	„	H_2O.
III.	0,1789	„	„	0,4155	„	CO_2	„	0,1494	„	H_2O.

Calculé pour		Trouvé		
$C_8H_{14}<^{COOH}_{COOC_2H_5}$		I.	II.	III.
C	63.2	63.—	63.8	63.3
H	8.8	8.7	8.9	9.3

L'analyse I se rapporte à un produit purifié en le dissolvant dans de l'acétone, pour II la substance a été cristallisée dans de l'éther, tandis que pour III nous avons employé un ortho-éther obtenu au moyen de l'acide chlorhydrique.

En terminant nous appelons l'attention sur le tableau suivant des points de fusion des éthers camphoriques acides.

	Ortho-éther	Allo-éther	Différence.
méthylique	76°	85°.5	9°.5
éthylique	48°	57°	9°.

$\frac{\text{Delft}}{\text{Amsterdam}}$ Avril 1893.

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de la cerbérine,

PAR M. P. C. PLUGGE [1]).

La cerbérine est le principe toxique qui se trouve dans les graines de Cerbère Odollam Gaertn. Elle fut isolée pour la première fois en 1864, par M. le Dr. DE VRIJ qui lui donna son nom. Depuis, elle n'a plus été étudiée. La Cerbére Odollam, plante appartenant à la famille des Apocynées, et très voisine de la Tanghinia vénénifère Poir. qui fournit à M. ARNAUD la tanghinine, et de la Thévétia nériifolia Juss. dont M. DE VRIJ retira la thévétine, est un arbre de l'Inde continentale et de l'Archipel Indien; ses graines y servent souvent au suicide ou à un empoisonnement prémédité. Ces graines, d'abord de couleur jaune-blanchâtre, deviennent noires en les conservant. Elles contiennent environ 6.8 °/₀ d'eau, 2.4 °/₀ de cendres, et 77 °/₀ de matières grasses dont 44 °/₀ s'obtiennent par pression à chaud.

Les résidus, extraits par l'alcool à 80 °/₀ bouillant, ont

1) Ned. Tijdschr. v. Pharmacie, Chemie en Toxicologie 1893 p. 1.

fourni après distillation de la majeure partie de l'alcool, et traitement par l'éther de pétrole pour éliminer encore un peu de matière grasse, une cristallisation de cerbérine impure, noire qui fut lavée à l'éther de pétrole, décolorée par le noir animal, et recristallisée plusieurs fois dans de l'alcool absolu. Selon une autre méthode, l'auteur épuisa d'abord, avant l'application de l'alcool à chaud, les graines exprimées par de l'eau bouillante. La cerbérine, purifiée enfin par l'éther, constitue des cristaux incolores, inodores, amers, appartenant probablement au système orthorhombique. L'auteur en donne quelques dessins. Le point de fusion se trouve à 191—192° C.; pourtant un commencement de décomposition s'accuse déjà entre 180° et 185° par une coloration jaune. La cerbérine se dissout dans 8.83 p. de chloroforme, 12.43 p. d'alcool à 90 °/₀, 27.27 p. d'alcool à 75 °/₀, 14.7 p. d'alcool isobutylique, 48.87 p. d'alcool amylique, 178.5 p. d'éther, 544.7 p. de benzène, 813 p. de tétrachlorure de carbone, 4974 p. d'eau bouillante, 5555 p. d'eau à 20° C., 12487 p. de sulfure de carbone et 36730 p. d'éther de pétrole. Elle dévie à gauche la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$ se trouve en solution alcoolique et chloroformique un peu au dessus de — 74°, en solution éthérique à — 64°,76, dans l'acide acétique glacial à — 80°,81. L'analyse élémentaire donna C 65.58 °/₀, H 8.19 °/₀, O 26.23 °/₀ en moyenne, la détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique ainsi que par l'élévation de la température d'ébullition d'un dissolvant donna 485 environ, d'où l'auteur conclut à la formule $C_{27}H_{40}O_8$, isomère de celle de la tanghinine.

Les réactions de la cerbérine en solution aqueuse 1 : 5555 sont les suivantes.

Les réactifs qui précipitent les alcaloïdes en général, de même que l'acétate de plomb neutre, les chlorures ferrique et mercurique, le nitrate d'argent et le réactif de Millon ne donnent point de précipité. Des solutions de permanganate de potassium ou de chlorure ferrique additionné de ferricyanure de potassium, une solution ammoniacale de nitrate

d'argent, ne sont pas altérées à froid; la solution de Féhling non plus après une ébullition prolongée.

Une ébullition en présence d'acides inorganiques dilués rend la solution jaune citron.

La substance sèche traitée par l'acide sulfurique concentré prend d'abord une couleur orangée; presque aussitôt cette couleur se transforme en jaune. Après 15 à 30 minutes, le contour du liquide, quand on exécute l'expérience dans un verre de montre, accuse une coloration violette qui une heure après est devenue bleue, tandis qu'alors la couleur violette s'est étendue sur le reste du liquide, excepté souvent au centre où la couleur jaune a persisté. Cet aspect polychrome est très caractéristique.

L'acide sulfurique en présence d'un phénol (thymol, α-naphtol) ou d'une aldéhyde (furfurol, aldéhyde anisique ou homosalicylique, vanilline etc.) donne la même réaction, mais accélérée ou fortifiée, quelquefois plus ou moins variée d'une manière caractéristique.

Ces colorations rendent probable, que la cerbérine doit être considérée comme un glucoside, renfermant, outre de la glucose, un phénol. En effet, en chauffant de la cerbérine en solution alcoolique avec de l'acide sulfurique au bain-marie, l'auteur obtint une solution jaune qui déposa, après dilution par l'eau, une matière jaune, très peu soluble dans l'eau, tandis qu'il reste en solution de la glucose que M. Plugge isola en forme de glucosazone par le réactif de M. Fischer. Pourtant la quantité de glucose formée semblait être trop petite pour admettre, qu'il ne se trouve pas un autre produit de décomposition en dehors des deux nommés. Quant au premier des deux, le corps jaune, l'auteur lui a donné le nom de cerbérétine. Ce corps prend naissance en quantité de 62 % environ de la cerbérine employée, par le procédé indiqué. Il constitue une poudre amorphe jaune citron, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, le chloroforme, et ayant son point de fusion à 85°.5. Elle ne devie pas le plan de polarisation d'un rayon

polarisé. En présence de glucose ou d'aldéhydes elle se comporte envers l'acide sulfurique entièrement comme la cerbérine, tandis que cet acide colore la cerbérétine seule en rouge, puis en brun ou violet fané.

Cette expérience fait considérer la coloration de la cerbérine par l'acide sulfurique comme une réaction de la cerbérétine qui se forme en même temps que la glucose. L'analyse élémentaire donna pour la cerbérétine la composition $C_{19}H_{26}O_4$, selon laquelle une molécule de cerbérine $C_{27}H_{40}O_8$, en formant une molécule de cerbérétine, donnerait 64.6 °/₀ de ce corps.

La quantité trouvée, jusqu'à 63.14 °/₀, vient beaucoup à l'appui de cette interprétation. Pourtant la détermination du poids moléculaire par l'élévation du point d'ébullition d'une solution alcoolique, donna 734; l'auteur ne décide pas, si ce chiffre indique une polymérisation, puisqu'il ne repose que sur une seule détermination.

En comparant la cerbérine à la tanghinine et à la thévétine, l'auteur conclut à la non-identité de ces trois corps.

Enfin l'auteur promet une étude plus étendue sur l'action physiologique de la cerbérine sur le coeur. Les expériences qu'il a faites jusqu'ici à ce sujet sont d'accord avec les résultats obtenus par M. Zotos N. Zotos que cet auteur a récemment publiés, quoique ce dernier savant ait expérimenté avec une cerbérine impure au point de vue chimique.

W.

La formule du chlorure de chaux,

PAR M. J. MIJERS [1]).

Dans une note parue dans le Zeitschr. f. anorg. Ch. [2]) M. G. LUNGE a critiqué les trois conclusions sur la formule du chlorure de chaux que M. MIJERS [3]) a déduites de ses expériences sur ce corps. D'après ces expériences cette substance serait un chlorure d'hydrate de chaux avec un atome de Ca tétravalent [$Cl_2Ca(OH)_2$], différant de la „matière blanchissante" $CaOCl_2$, obtenue par M. LUNGE en faisant passer un courant de Cl_2O sur du $CaCl_2$ hydraté. Ce savant ne peut admettre ces conclusions de M. MIJERS; les résultats des expériences de ce chimiste peuvent être expliqués, d'après l'opinion de M. LUNGE, tout aussi bien par la formule d'Odling $CaOCl_2 + H_2O$, et le chlorure de chaux doit ses propriétés à la présence de la „matière blanchissante".

Dans sa réponse à M. LUNGE l'auteur défend plus amplement ses idées, e. a. en donnant les résultats des recherches antérieures, non publiées encore. D'abord l'auteur a observé qu'en faisant absorber du chlore sec par de l'hydrate de chaux pur [$Ca(OH)^2$], ce dernier ne perd pas d'eau; puis il a constaté qu'en mettant du chlorure de chaux sous la cloche d'un exsiccateur, ce corps n'abandonne que du chlore (au commencement un peu d'eau). Or ces expériences en premier lieu ont éveillé chez lui l'idée que le chlorure de chaux serait peut être un corps dissociable, possédant une pression de dissociation, dépendant de la température et variable avec elle.

---

1) Z. f. anorg. Ch. III, 186.

2) II, 311.

3) Ce Rec. XI, 76. Voir aussi: Maandblad voor natuurwetenschappen, 1893, 5.

Pour réfuter l'opinion de M. Lunge (que le chlorure de chaux contient la „matière blanchissante", découverte par lui) l'auteur appelle de nouveau l'attention sur les faits suivants: 1°. le chlorure de chaux est une substance dont la dissociation, au dessous de 70°, est normale; elle ne perd que du chlore qui est absorbé au refroidissement, la pression de dissociation, correspondant à la température, étant rétablie; 2°. la matière blanchissante de M. Lunge ne se dissocie pas d'une façon normale. De plus la première substance, au dessus de 70°, fait naître outre le chlore, un peu de Cl_2O et d'oxygène; la seconde, jusqu'à une température de 170°, ne donne que du chlore en non les deux autres gaz.

Le chlorure de chaux, préparé à la température ordinaire, contient toujours de la chaux libre [il renferme tout au plus environ 40 °/₀ Cl, tandis que la formule $Ca(OH)^2 . Cl_2$ exige 49 °/₀]. Ce phénomène ne saurait être expliqué si l'on admet que le chlorure de chaux est constitué de la „matière blanchissante" $ClCaOCl . H_2O$ de M. Lunge. Car pourquoi toute la chaux n'est-elle pas transformée? L'auteur au contraire explique ce fait en faveur de son opinion par la remarque, que la tension de dissociation à la température ordinaire est encore assez grande [à 14° 18 m.m.] Il conclut par conséquent, qu'on a le droit d'admettre qu'il soit possible de préparer un chlorure de chaux, exempt de chaux libre à de très-basses températures.

M. Lunge avait remarqué encore, qu'il a établi en commun avec M.M. Schäppi et Naef que le $CaOCl_2$ est combiné avec de l'eau en forme d'hydrate. Selon l'opinion de l'auteur cette conception au contraire n'est point du tout bien fondée; en faveur de son opinion l'auteur cite plusieurs parties des publications des chimistes mentionnés.

Le fait, établi par M.M. Lunge et Schäppi, que l'hydrate de chaux perd de l'eau à une température au-dessus de 290°, tandis que le chlorure de chaux abandonne de l'eau déjà au-dessous de 180°, est expliqué par M. Mijers par la remarque qu'il va sans dire que le Ca tétravalent [dans la

substance $Cl_2Ca(OH)^2$] doit perdre de l'eau à une température plus basse que le Ca bivalent [dans le corps $Ca(OH)^2$].

L'auteur donne la formule $O\overset{IV}{C}aCl_2$ à la „matière blanchissante" de M. LUNGE, tandis que celui-ci admet la formule d'ODLING $\overset{II}{Ca}\begin{matrix}Cl\\OCl.\end{matrix}$

M. MIJERS fait remarquer encore [1]), que le chlorure de chaux possède pourtant quelques propriétés singulières, p. e. la formation spontanée d'oxygène, quand la substance est exposée à l'influence de la lumière solaire.

L. D. B.

Sur la théorie des solutions,

PAR M. J. H. VAN 'T HOFF [2]). (Réponse à M. LOTHAR MEIJER).

M. LOTHAR MEIJER a de nouveau [3]) combattu la théorie de M. VAN 'T HOFF concernant la constitution des solutions et la pression osmotique. Il prétend que les idées énoncées par le chimiste hollandais ne pourraient se baser que sur des observations directes de la pression osmotique, et que les mesures exécutées jusqu'à ce jour sont tout juste en contradiction avec ces idées.

Le mémoire de M. VAN 'T HOFF a pour but de réfuter la critique mal fondée de M. MEIJER.

Il remarque d'abord que sa théorie se base, non pas sur les mesures osmotiques, mais sur la détermination de plu-

---

1) Maandbl. v. Natuurw. 1893, p. 12.

2) Zeitschrift für physikalische Chemie IX, 477.

3) Sitzungsber. der Königl. Preuss. Akad. XLVIII, 993.

sieurs grandeurs, ayant une liaison intime et étant en rapport quantitatif avec la pression osmotique, à savoir:

a. les coëfficients isotoniques,

b. l'abaissement du point de congélation,

c. la diminution de la tension,

d. l'élévation du point d'ébullition,

e. le changement de la solubilité des gaz par la pression,

f. les coëfficients de partage.

Il est clair que M. MELJER, tout en niant la connexion nécessaire de ces phénomènes avec la pression osmotique, ne peut y attacher aucune importance réelle. M. VAN 'T HOFF se dispense d'entrer en discussion sur ce point, tant qu'on n'a pas infirmé les preuves de la connexion susdite, fondée sur la thermodynamique.

Quant à l'assertion de M. MELJER, que les résultats des mesures osmotiques sont en contradiction directe avec les idées, énoncées par M. VAN 'T HOFF, il est facile de démontrer, qu'une discussion de la matière avec connaissance de cause mène à des conclusions entièrement différentes de celles de M. MELJER.

En suivant pas à pas les arguments de M. MELJER l'auteur arrive aux résultats suivants:

1°. L'osmose du sucre de canne par des membranes de diverse nature. M. MELJER, tout en avouant que les résultats des expériences avec les solutions de sucre de canne et avec une membrane de ferrocyanure cuivrique donnent des résultats concordant avec la théorie, prétend que la pression osmotique varie suivant la nature de la membrane, et base son énoncé sur les chiffres obtenus avec des membranes de bleu de prusse et de phosphate calcique.

M. VAN 'T HOFF est d'avis qu'une démonstration théorique, comme l'a donnée M. OSTWALD [1]), est justement à propos dans le cas que nous considérons, parce qu'elle seule est

1) Lehrb. d. allg. Chem. I, (2e édition) 1891, 662.

générale, tandis que, si l'expérience met à jour des perturbations dans l'emploi de la membrane de bleu de prusse, on pourra toujours se référer à l'infinité d'autres membranes possibles.

2°. M. MEIJER appuie sur la différence entre les résultats concordants, obtenus par M.M. PFEFFER et ADIE dans leurs expériences avec le salpètre et une membrane de bleu de prusse et les chiffres exigés par M. VAN 'T HOFF, différence qui parfois monte jusqu'à 100 p.c., mais il néglige de mentionner le fait déjà signalé par M. PFEFFER et confirmé par M. TAMMANN [1]), que la membrane de bleu de prusse est perméable pour le salpètre, et que par conséquent les chiffres obtenus par les susdits savants n'ont aucune valeur pour la décision de la question discutée.

M. VAN 'T HOFF remarque en outre que la valeur de i obtenue pour le salpètre (1.76) par M. DE VRIES [2]) selon la méthode plasmolytique, c'est à dire à l'aide d'une membrane imperméable pour le sel nommé, s'accorde très bien avec le chiffre déduit de la conductibilité électrique (1.8), et celui qu'a obtenu M. VAN EEK dans ses expériences sur l'abaissement du point de congélation, exécutées au laboratoire chimique de l'université d'Amsterdam (1.70—1.88 pour $N = 0.2304—0.0576$).

3°. Quant au sulfate potassique, M. MEIJER est d'avis avec l'auteur que les chiffres obtenus par les expériences avec une membrane de ferrocyanure cuivrique sont d'accord avec le calcul, pourvu qu'on admette une dissociation du sel allant presque jusqu'au double du nombre des molécules. L'auteur rappelle en outre que M. DE VRIES trouva une valeur de $i = 2.3$ pour une solution de 0.1 gramme-molécule dans un litre d'eau, tandis que le chiffre calculé était 2.34.

4°. Les résultats obtenus avec le sel de seignette et la membrane de ferrocyanure cuivrique au contraire ne sem-

---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie IX, 97.

2) " " " " III, 109. Ce Recueil VIII, 330.

blent pas s'accorder avec la théorie, à moins qu'on n'admette une dissociation (selon la remarque de M. MELJER), allant jusqu'à tripler environ le nombre des molécules, tandis que l'analogie du sel avec l'oxalate potassique neutre dont l'abaissement du point de congélation est = 36 selon M. RAOULT ne fait prévoir qu'un doublement approximatif.

Sur ce point M. VAN 'T HOFF remarque: 1°. que les expériences de M. VAN EEK sur l'abaissement du point de congélation des solutions de sel de seignette ont mené à une valeur de ± 2.4; 2°. que les chiffres de M. RAOULT ont rapport à des concentrations beaucoup plus considérables, et 3°. que les résultats obtenus par l'auteur lui-même, pour l'abaissement du point de congélation, donnent en effet pour le sel de seignette une valeur de i beaucoup plus élevée pour des concentrations plus faibles (2.44—2.50 pour N = 0.0694 — 0.0347).

5°. Par rapport à la combinaison du sucre de canne avec le chlorure sodique M. MELJER déduit des conclusions tout à fait erronées des chiffres de M. PFEFFER, parce qu'il s'est mépris singulièrement quant à la signification et à l'ordre des colonnes paraissant dans le tableau de ce dernier savant.

De même que les chiffres de M. PFEFFER, ceux de M. ADIE ont fourni une base pour la critique de M. MELJER. Mais ici encore il agit d'une manière assez légère. En effet il compare les valeurs de i trouvées par M. ADIE pour des solutions très diluées (0.05 gramme-molécule par litre) avec les chiffres déduits des expériences de M. RAOULT avec des solutions assez concentrées (quelques-unes contenaient jusqu'à 10 p. c. de substance dissoute). De cette manière il obtient des différences de 8—25 p. c. et pour le citrate disodique même un écart de 93 °/₀.

Il est clair qu'en agissant ainsi on ne tient pas suffisamment compte du degré de dissociation electrolytique dans les solutions très diluées, mais en outre il faut avant tout savoir à quel point les sels employés dans les recherches

de M. Adie passent par osmose à travers la membrane employée. Des expériences executées à ce sujet par M. van 't Hoff sur des solutions à 10 p. c., avec une membrane de ferrocyanure cuivrique, donnèrent pour résultat, que le ferrocyanure potassique, le tartre émétique, le cobalticyanure potassique et en quelque sorte le citrate disodique seuls soutenaient l'épreuve. Les autres ($KAzO_3$, $NaAzO_3$, K_2SO_4, $(AzH_4)_2SO_4$, KI, Na_2HPO_4, $KHCO_3$) passaient par la membrane en quantités assez considérables, et doivent donc être considerés comme impropres à apporter une décision dans la question discutée.

Remarquons enfin que les quatre sels nommés en premier lieu ont été examinés par rapport à leur influence sur le point de congélation. Quelques-uns paraissent en outre parmi les corps que M. de Vries avait employés dans ses recherches plasmolytiques, de sorte qu'on est à même de contrôler réciproquement les valeurs de *i* obtenues suivant deux méthodes différentes.

Les résultats sont très-satisfaisants, excepté pour le citrate disodique, comme le montre le tableau suivant.

Nom des sels.	Grammes-molécules par litre (N).	i (Expér. osmotique).	Abaissement du p. d. c. (d.)	$i = \frac{d}{1.89N.}$
Ferrocyanure potassique . .	$^1/_{10}$	2.74—3.24 (de Vries)	0.552	2.92
"	$^1/_{20}$	3.02—3.12 (Adie)	0.3	3.17
"	$^1/_{40}$	3.18—3.66 "	0.162	3.43
"	$^1/_{80}$	3.21—3.54 "	0.086	(3.64)
Tartre émétique. (Expér. de M. van Eek.)	$^1/_{20}$	1.2 "	0.12	1.27
"	$^3/_{80}$	1.23	0.095	(1.34)
"	$^1/_{40}$	1.33	0.067	(1.42)
Cobalticyanure potassique .	$^1/_{40}$	5.85—6.19 "	0.285	6.03
"	$^1/_{80}$	6.08—6.35	0.145	6.14
"	$^1/_{160}$	6.43—6.40	0.075	(6.35)

Quant au citrate disodique, la divergence de 93 % entre le résultat de M. Adie ($i = 3.86$ pour 0.05 gramme-molécule, et $i = 4.4$ pour des solutions très diluées) et la valeur

de i calculée de l'abaissement du point de congélation (2.6 et 2.92) s'explique peut-être par une erreur de calcul de la part de M. Adie. M. van 't Hoff émet l'hypothèse que ce savant a trouvé des valeurs de moitié trop élevées, ce qui se pourrait bien lors de la préparation du citrate disodique par saturation jusqu'à $^2/_3$. M. de Vries trouva pour le citrate dipotassique (0.1 gramme-molécule) des valeurs de i gisant entre 2.32—2.47. En multipliant les chiffres de M. Adie pour le sel sodique par $^2/_3$ on obtient 2.57 et 2.93.

En résumant les résultats obtenus, on se convainc donc aisément que la critique de M. Meijer manque de fondement et que les expériences exécutées sur l'osmose par plusieurs auteurs, loin d'infirmer la théorie de M. van 't Hoff, sont d'accord avec elle, pourvu qu'on les considère sans préjugés et les soumette à un examen approfondi.

A. C. O.

Sur la courbe de solubilité de deux sels produisant aussi bien un sel double que des cristaux mixtes, étudiée spécialement pour les mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique,

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]).

M. Bakhuis Roozeboom a fait des recherches très étendues sur la manière dont se comportent des solutions mélangées de chlorure ammonique et de chlorure ferrique pendant l'évaporation.

On doit à M. Fritsche (1839) la connaissance d'un sel double $4\,AzH_4Cl\,.\,Fe_2Cl_6\,.\,2\,H_2O$, mais il est notoire que les cristaux qui se déposent d'une solution mélangée sont, dans

1) Zeitschrift für physikalische Chemie X, 145. M. Roozeboom a déjà communiqué ses résultats dans la séance de l'Académie des Sciences d'Amsterdam du 19 décembre 1891.

la plupart des cas, des cristaux mixtes à proportion très variable des parties constituantes.

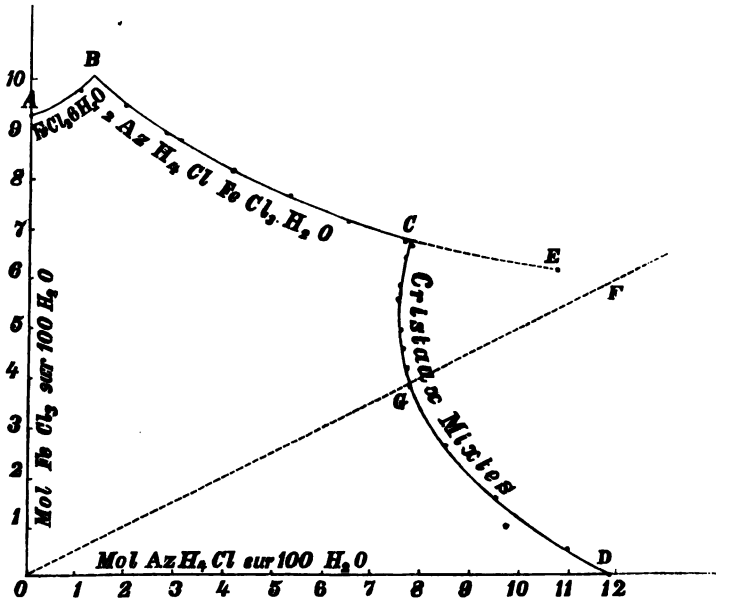
Tantôt l'auteur abandonnait les solutions à l'évaporation et la cristallisation spontanée, tantôt il y semait des particules de l'hydrate $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, du sel double ou d'un cristal mixte, et laissait le mélange en repos à 15° pendant plusieurs jours. A la fin il secouait la liqueur à la même température pendant quelques heures, ou, s'il s'agissait de cristaux mixtes, pendant quelques jours. Le contenu en fer était déterminé sous la forme de Fe_2O_3, tandis que le chlore était dosé suivant la méthode de M. Volhard avec une liqueur décime d'azotate argentique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant:

N°. des analyses	Composition de la solution				Composition des cristaux.
	sur 100 parties d'eau.		sur 100 moléc. d'eau.		
	Parties de		Molécules de		
	AzH_4Cl.	$FeCl_3$.	AzH_4Cl.	$FeCl_3$.	
1	0	83.88	0	9.30	$Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$
2	3.24	86.32	1.09	9.57	" "
3	4.03	91.61	1.36	9.93	" + sel double.
4	5.92	83.64	2.00	9.27	Sel double.
5	8.31	78.77	2.79	8.71	"
6	9.21	77.54	3.11	8.60	"
7	12.08	73.20	4.05	8.09	"
8	15.53	69.01	5.22	7.65	"
9	19.12	64.83	6.41	7.18	"
10	22.88	61.28	7.70	6.79	"
11	32.04	56.00	10.78	6.21	"
12	23.21	60.83	7.82	6.75	Cristaux mixtes contenant 7.29 % de chlorure ferrique.
13	23.05	59.90	7.76	6.64	7.10 "
14	22.63	53.47	7.62	5.94	5.55 "
15	22.85	49.30	7.69	5.71	5.00 "
16	22.90	45.42	7.70	5.03	4.40 "
17	23.00	42.92	7.74	4.76	2.25 "
18	23.23	39.13	7.81	4.34	3.80 "
19	23.05	34.56	7.76	3.83	3.06 "
20	25.33	25.43	8.52	2.82	1.64 "
21	28.41	15.33	9.60	1.70	0.94 "
22	32.55	6.15	10.95	0.68	0.31 "
23	35.30	0	11.88	0	AzH_4Cl

Dans la figure on donne une représentation graphique de la composition des solutions; les abscisses indiquent les quantités (en molécules) de salmiac, les ordonnées celles de chlorure ferrique sur 100 molécules d'eau. L'isotherme pour 15° consiste donc en trois courbes AB, BCE et CD qui ont leurs points d'intersection en B et C.

La petite courbe AB a rapport aux solutions qui peuvent être en équilibre avec $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$. Une addition de salmiac augmente la solubilité de cet hydrate de 9.30—9.93 molécules. Cependant dès que la teneur en salmiac excède les 1.36 molécules, le chlorure ferrique se transforme en sel double.



Le sel double peut exister à côté de plusieurs solutions dont la composition peut varier de B jusqu'à C. Quand on dissout encore dans celles-ci par élévation de température un peu plus de salmiac et de chlorure ferrique que la quantité correspondant à un point quelconque de la courbe, il se sépare un peu de sel double à 15°. De

cette manière l'auteur a exécuté quelques-unes des analyses 5—11. Dans d'autres expériences il composait, d'après la direction à peu près connue de la courbe, une solution correspondant à quelque point de la courbe, et après il agitait la liqueur avec du sel double afin d'atteindre exactement l'état d'équilibre. La ligne OF dans la figure indique es points qui correspondent à la proportion $\frac{AzH_4Cl}{FeCl_3} = 2$, existant dans le sel double et vérifiée par les analyses de l'auteur.

Quand la teneur en chlorure ferrique devient inférieure à celle qui correspond au point C, il se dépose des cristaux mixtes et les cristaux de sel double encore présents se transforment en cristaux mixtes. Ce changement d'état cependant peut se faire attendre quelque temps, de sorte qu'il est possible de réaliser une partie de la courbe au delà du point C. Il est clair que l'équilibre sera d'autant plus instable, que la composition de la liqueur s'éloigne de celle correspondant à C. L'analyse n°. 11 a rapport à un tel cas, représenté dans la figure au point E.

En prolongeant encore la courbe BC elle couperait la ligne OF environ au point F, représentant la composition de la solution pure saturée du sel double; celle-ci a un état d'équilibre très instable, de sorte qu'en tâchant d'obtenir une telle solution avec le sel double et l'eau (comme l'a fait l'auteur) il se dépose quantité de cristaux mixtes, avant que l'état de saturation ait été atteint, et la teneur de la liqueur diminue jusqu'à ce qu'elle corresponde à un des points de la courbe CD.

L'assertion de M. Fritsche que le sel double n'est pas décomposé par l'eau comme le chlorure ferrico-potassique, n'est donc pas rigoureusement juste; le fait est qu'il se dissout dans une quantité suffisante d'eau (dont la limite est indiquée dans la figure par le point G), et qu'il est décomposé par des quantités plus petites d'eau, en produisant non pas des cristaux de salmiac, mais des cristaux

mixtes ferrifères. Toutes les solutions dont la composition est située entre O et G sont stables, tandis que celles qui correspondent à la ligne GF doivent déposer des cristaux mixtes, et ne persistent que peu de temps à l'état instable.

M. Bakhuis Roozeboom a encore construit une courbe, représentant la connexion entre la teneur en fer des cristaux mixtes et de la solution.

Bien que la plupart des diverses déterminations s'accordent très bien avec la représentation graphique, on observe quelques irrégularités, inexpliquées jusqu'ici, de sorte qu'il serait prématuré de faire des spéculations sur les proportions numériques entre la teneur en fer dans les cristaux et l'eau-mère. Ainsi l'auteur a observé par exemple à diverses reprises, que dans les solutions des expériences 15 à 22 les premiers cristaux déposés à 15° dont la formation était provoquée par la dissolution d'une quantité déterminée de chlorure ammonique à une température plus élevée ne présentaient point de marche régulière quant à la teneur en fer. Celle-ci, en diminuant d'abord dans les premiers dépôts successifs, finissait par s'augmenter dans les cristaux paraissant plus tard.

Il reste encore à discuter la question, quel composé ferrique se combine au chlorure ammonique pour former des cristaux mixtes, et à décider si l'on a affaire ici à un cas d'isomorphisme.

A ce sujet l'auteur n'arrive à aucun résultat positif. M. Lehmann [1]), en se basant sur l'analogie du dichroïsme

---

1) Molekularphysik I, 428.

dans les cristaux mixtes et dans le sel double, admet que c'est ce dernier composé qui cristallise avec le chlorure ammonique. Le résultat des expériences de M. Bakhuis Roozeboom ne s'accorde pas avec cette hypothèse. En effet, d'après l'hypothèse de M. Lehmann, on devrait s'attendre à ce que les cristaux dont la composition correspond aux points de la ligne BC trahissent un contenu en salmiac. Or ceci n'est pas le cas. En outre le contenu des cristaux mixtes en eau de cristallisation (l'auteur trouva par la voie indirecte dans les cristaux riches en fer $8\,H_2O$ sur Fe_2Cl_6) est en désaccord avec cette théorie. Enfin l'auteur s'est assuré qu'il n'était pas question d'un mélange isodimorphique; les cristaux appartenant à la courbe AB, consistant en chlorure ferrique à $12\,H_2O$ tout à fait pur, ne contenaient aucune trace de chlorure ammonique; on déduit de ce fait que le chlorure hydraté nommé n'entre pas non plus dans la composition du sel double.

Remarquons ici que la recherche systématique des hydrates de Fe_2Cl_6, exécutée par l'auteur, lui a révélé l'existence de combinaisons avec $12\,H_2O$, $7\,H_2O$, $5\,H_2O$, $4\,H_2O$ dont la première seule est stable à côté de la solution pure à 15°, tandis que la limite inférieure de stabilité du sel à $7\,H_2O$ est située à 27°. Il se pourrait bien que cette limite se soit abaissée par le contenu de la solution en salmiac au-dessous de 15° C., et que par là l'hydrate à $7\,H_2O$ se soit combiné au chlorure ammonique. Il est bien vrai que la détermination de l'eau de cristallisation accuse un contenu de $8\,H_2O$ qu'on n'a rencontré jusqu'ici dans aucun des hydrates connus, mais il reste encore toujours la possibilité d'une erreur d'analyse menant à un chiffre trop élevé, erreur explicable surtout par l'hygroscopicité du sel à analyser.

Mais en admettant même que c'est en effet le sel à $7\,H_2O$ qui entre dans les cristaux mixtes, le problème en question n'est pas encore résolu. En effet, l'hydrate à $7\,H_2O$ est monocline, et manifeste à la lumière polarisée les mêmes

propriétés que M. LEHMANN a observées dans les cristaux mixtes et notamment un dichroïsme très prononcé. Au premier abord il semble donc très à propos d'admettre une distribution régulière de particules de cette substance double réfringente parmi les particules régulières du salmiac, comme l'ont fait M. LEHMANN et M. RETGERS [1]).

Selon cette conception ces cristaux mixtes représenteraient une catégorie particulière n'ayant rien de commun avec l'isomorphisme.

Cependant les observations de l'auteur sur le dichroïsme décrit prouvent, qu'il serait prématuré d'accepter l'explication donnée par M.M. LEHMANN et RETGERS. M. BAKHUIS ROOZEBOOM soumit toutes les cristallisations obtenues à un examen microscopique, et se convainquit, que presque tous les cristaux, les plus riches et les plus pauvres en fer, ne montraient pas le phénomène de la double réfraction. Il est utile de rappeler que tous ces cristaux s'étaient formés lentement à 15°.

Les cristallisations produites sous le microscope au contraire par la combinaison des parties constituantes montraient presque sans exception la double réfraction, phénomène qui passe lentement quand on abandonne les cristaux pendant quelque temps au repos, soit à l'état sec, soit entourés de leur eau-mère.

Ce fait, probablement inconnu à M. LEHMANN et M. RETGERS, infirme la théorie concernant la distribution régulière d'un chlorure ferrique hydraté parmi les particules cristallines du chlorure ammonique.

On pourrait expliquer la double réfraction des cristaux mixtes en supposant que les anomalies optiques seraient causées par des tensions intérieures, comme l'admet à quelque degré M. LEHMANN. (M. RETGERS, tout en admettant la valeur de cette explication, est cependant d'avis qu'elle seule ne suffit pas, eu égard à l'intensité de l'anomalie optique).

---

1) Zeitschrift für physik. Chem. IX, 385. Ce Recueil T. XI, 302.

Mais l'auteur a observé quelquefois sous le microscope des cristaux mixtes dont les quatre secteurs se rencontrent non par dans un seul point, mais dans les angles d'un quadrangle; dans ce cas la substance limitée par ce quadrangle se montre isotrope, ce qui rend presque impossible la présence d'un hydrate anisotrope.

Si enfin on voulait admettre que le chlorure ferrique hydraté est présent dans les cristaux mixtes comme partie constituante isotrope, il devrait exister encore une modification régulière de $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, ou une combinaison régulière avec $8 H_2O$, inconnue jusqu'ici.

La double réfraction des cristaux mixtes formés au début trouverait alors son explication, soit en admettant une tension intérieure, soit dans le fait que la forme de $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$ serait monocline au début, mais régulière après quelque temps.

Il est probable que la position des trois courbes et leurs points d'intersection ne resteront pas les mêmes à des températures plus élevées ou plus basses que 15° C. En rangeant tous les isothermes d'après l'axe des températures on obtiendra les contours d'un corps solide pareil à celui qui a été construit par M. Schreinemakers [1]) dans ses recherches sur l'équilibre de KI et PbI_2 dans une solution aqueuse.

A la fin de son mémoire M. Bakhuis Roozeboom s'étend sur les divers cas qui peuvent se présenter dans les solutions contenant deux sels ou en général deux corps solides et sur la forme que prendront les isothermes de solubilité pour les différents types de mélanges.

Dans un dernier chapitre il traite du changement dans l'équilibre de saturation d'un mélange de sels en solution aqueuse par l'addition continuelle d'une des parties constituantes.

A. C. O.

---

1) Ce Recueil, T. XI, 160.

Sur les chlorures d'iode, spécialement par rapport à la loi de Raoult,

PAR M. W. STORTENBEKER [1]).

Le mémoire de M. STORTENBEKER contient les résultats de quelques nouvelles expériences concernant la chaleur de fusion des deux modifications du composé ICl et les poids moléculaires du monochlorure et du trichlorure d'iode. Ils mènent à quelques considérations sur le moyen d'appliquer la loi de Raoult pour le cas où la substance dissoute est une partie constituante du dissolvant.

Les résultats, obtenus par des déterminations calorimétriques, sont consignés dans l'aperçu suivant:

Déterminations.	Valeur obtenue pour 1 Gramme.	Valeur pour une molécule (161.9 Gr.) exprimée en grammes.
Chaleur spécifique de ICl liquide . . .	0.158	25.58 cal.
„ „ „ ICl_α	0.083	13.44 „
„ „ „ ICl_β (approximative)	0.085	13.76 „
„ de fusion „ ICl_α	—16.42 cal.	— 2658 „
„ „ „ „ ICl_β	—14.— „	— 2267 „
„ „ transformation de ICl_β en ICl_α	1.25 „	203 „

Quant à la détermination du poids moléculaire selon la méthode de Raoult, l'auteur se servit comme dissolvant de l'acide acétique glacial. Ce corps n'est que difficilement attaqué dans l'obscurité par les chlorures d'iode. Presque

---

1) Zeitschrift für phys. Chemie X, 183. Voir les recherches antérieures de l'auteur dans ce Recueil VII, 152.

tous les autres dissolvants en usage se décomposent sous l'influence des composés de chlore et d'iode.

Dans les recherches sur le monochlorure on peut se servir des appareils de Beckmann (pipettes, etc.); mais l'agitateur en platine doit être remplacé par un appareil en verre. Le trichlorure au contraire doit être sublimé, à cause de sa volatilité et son hygroscopicité, dans des tubes en verre scellés à la lampe; au début de l'expérience cryoscopique on casse ces tubes aux bouts étirés et on les jette avec leur contenu dans l'acide acétique. Le poids de trichlorure employé est déduit en soustrayant le poids du verre de celui du tube chargé et scellé.

Voici les résultats obtenus par l'auteur:

Monochlorure.

N°.	T Point de fusion de l'acide acétique.	P Poids de la substance sur 100 gr. d'acide acétique.	τ Dépression du p. d. f.	$\frac{P}{\tau} \times 39.$
I	16°.625	0.6115 gr.	0°.145	164.5
		1.8342 „	0°.44	162.6
		2.900 „	0°.69	163.9
		4.132 „	0°.995	162
		5.259 „	1°.26	162.8
		7.557 „	1°.79	164.7
		après un jour	1°.905	—
		8.7028 gr.	1°.905 + 0°.315	161.2
II	15°.48 (contenant un peu d'eau).	1.9508 gr.	0°.40	190.2
		0.4243 „	0°.50	166.1
		Trichlorure.		
III	16°.59	1.405 gr.	0°.42	130.45
		4.453 „	1°.16	149.72
		6.899 „	1°.66	162.08
IV	16°.81	2.641 gr.	0°.76	153.53
		5.117 „	1°.27	157.18
		7.4728 „	1°.73	168.48
V	16°.55	2.005 gr.	0°.58	140.57
		après 3 heures.	0°.59	—

Il ressort de ces expériences que l'acide acétique pur résiste à l'action des chlorures d'iode, mais qu'un acide aqueux est attaqué par ces composés.

Pour le poids moléculaire du monochlorure l'auteur a donc trouvé le chiffre 161.9; il varie très peu avec la concentration. Il est probable que la molécule du monochlorure à l'état liquide doit être exprimée par ICl. Le trichlorure au contraire fournit des valeurs augmentant rapidement avec la concentration. Une construction graphique mène à une valeur d'environ 120 pour $\tau = 0$, et correspond à la formule linéaire $120.09 + 26.82\,\tau$. Il semble donc que le trichlorure se dissocie à une dilution à l'infini entièrement en $ICl + Cl_2$ dans la solution acétique; en effet le poids moléculaire 120 est environ égal à $\frac{ICl_3\,(232.7)}{2}$.

L'auteur n'a pu trouver d'autres dissolvants pour les chlorures d'iode pouvant servir à des observations cryoscopiques. On peut se demander cependant si les composés eux-mêmes ne peuvent servir comme dissolvants l'un pour l'autre. Dans ses recherches antérieures, l'auteur a démontré que le point de fusion du monochlorure s'abaisse par un excès tant de chlore que d'iode. On peut donc considérer le monochlorure comme dissolvant pour les deux halogènes dans une expérience cryoscopique et dans la détermination du poids moléculaire des deux corps, pourvu que la dépression moléculaire du point de fusion soit connue pour ICl.

Cette constante, qu'on ne déterminerait pas facilement par la méthode directe, peut se déduire, au moyen de la formule de M. VAN 'T HOFF, du point de fusion et de la chaleur de fusion. En désignant la constante pour ICl_α par γ_α et celle pour ICl_β par γ_β, on obtient par le calcul:

$$\gamma_\alpha = 109.77 \qquad\qquad \gamma_\beta = 117.59.$$

Si maintenant on considère un liquide $I \approx\approx Cl_x$ $(x < 1)$ comme une solution de I dans ICl, et si l'on admet que la

molécule d'iode contient deux atomes, on arrive à la conclusion qu'on a:

$\frac{1-x}{2x}$ mol. d'iode sur 1 mol. de ICl,

$\frac{1-x}{2x}$ mol. en grammes de I_2 sur 161.9 gr. de ICl,

$\frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161.9}$ mol. en grammes de I_2 sur 100 gr. de ICl.

D'après la loi de Raoult on obtient les trois équations suivantes pour les cas où le monochlorure cristallise en ICl_α, ou en ICl_β, et enfin pour le cas où des molécules de ICl_3 sont dissoutes dans le ICl liquide:

$$\tau = \gamma_\alpha \times \frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161.9} \text{ (1)}; \quad \tau = \gamma_\beta \times \frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161.9} \text{ (2)};$$

$$\tau = \gamma \times \frac{1-x}{x-3} \times \frac{100}{161.9} \text{ (3)}.$$

Afin de contrôler la justesse de ces formules par l'expérience, l'auteur a de nouveau déterminé (suivant une méthode plus exacte [1]) que la méthode titrimétrique employée auparavant [2])) quelques points situés sur la courbe d'équilibre $I \approx\approx Cl_x$, ICl_α. De cette manière on trouve les $I \approx\approx Cl_x$ qui peuvent exister à diverses températures à côté de ICl_α solide, c'est à dire les mêmes données qui se déduisent des déterminations cryoscopiques.

Les températures observées dans les recherches antérieures et nouvelles de l'auteur étaient situées dans les limites 10° et 22°7, et les valeurs de x allaient de 0.692 à 1.91.

En substituant les valeurs de x et τ (pour $x < 1$) dans la formule (1), on obtient des valeurs pour γ_α qui doivent être

---

1) Transformation des halogènes en AgCl + AgI, et analyse quantitative du mélange en substituant l'iode dans AgI par le chlore.

2) Ce Recueil VII, 141 et suiv.

constantes et égales à $\frac{0.02\,T^2}{W}$, quand la loi de Raoult est valable.

Voici les résultats obtenus:

τ	X	γ_α	W
1°.2	0.967	113.93	15.82
3°.2	0.921	120.87	14.91
7°.2	0.841	123.39	14.67
12°.2	0.762	126.56	14.24
17°.2	0.692	125.24	14.4

Trouvé pour $W(f_\alpha)$ 16.42 cal. et pour $\gamma_\alpha = 109.77$.

Un calcul analogue donnait les résultats suivants pour ICl_β:

τ	X	γ_β	W
6°.9	0.838	115.58	14.24
13°	0.717	106.66	15.44

Trouvé pour $W(f_\beta)$ 14 cal. et pour γ_β 117.59.

Il paraît donc au premier abord, que ces chiffres soient en accord avec la loi de Raoult, mais le cas étudié par l'auteur diffère tant de celui où l'on a affaire à une solution saline, qu'une étude thermodynamique approfondie seule peut décider sur l'application ou non de la loi nommée. L'auteur s'étend donc à la fin de son mémoire sur cette matière dans une considération théorétique dont les éléments lui ont été fournis par M. le Prof. H. A. Lorentz de Leide.

Le résultat final peut se résumer en ces quelques mots: que selon toute probabilité le monochlorure d'iode à l'état gazeux (et à fortiori à l'état liquide) peut être considéré comme très peu dissocié, contrairement à ce qui s'observe avec le trichlorure.

A. C. O.

L'acide cyanhydrique dans les plantes,

PAR M. P. VAN ROMBURGH [1]).

Il y a quelque temps déjà que M. v. R. avait trouvé que les plantes fournissant le caoutchouc tels que Manihot Glaziovii Müll. Arg., Hevea brasiliensis Müll. Arg. et Hevea spruceana contiennent une substance, se décomposant avec production d'acide cyanhydrique; cette substance lui semble une combinaison peu stable de l'acide cyanhydrique avec l'acétone (peut être aussi avec du glucose).

Il a observé maintenant que les feuilles de l'Indigofera galegoïdes D.C. (Tarvem octan), plante indigène de l'île de Java, mais ne fournissant pas d'indigo, qui n'ont aucune odeur particulière, produisent, en les laissant digérer dans l'eau, une quantité considérable d'acide cyanhydrique et de benzaldéhyde. C'est la première fois que l'acide cyanhydrique est produit par une plante appartenant à la famille des Légumineuses.

F.

---

1) Séance de l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam, le 28 avril 1893. Communiqué par M. A. P. N. FRANCHIMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur une combinaison cétonique, dérivée de l'acide tartrique [1]),

PAR M. E. MULDER.

Le disodium-tartrate d'éthyle se transforme sous l'influence du chlorure d'éthyle en un produit, dit soluble, et en un autre, dit produit insoluble [2]). Quand on dissout le produit soluble dans de l'alcool en présence de chlorure cuivrique, et quand on verse ensuite cette solution dans de l'eau, on obtient une combinaison cuivrique cristallisée, déjà mentionnée dans le Mémoire précédent, mais dont on a poursuivi l'étude.

Sur la combinaison cuivrique cristallisée, dérivée du produit, dit soluble. Ce corps fut préparé plusieurs fois; des analyses furent faites de ces échantillons, offrant probablement assez de garanties

1) Avec un appendice, concernant quelques éthylates, et quelques faits ayant regard aux acides succinylsuccinique, pyruvique et tartrique.

2) Voir ce Recueil T. 9, p. 250, et T. 10, p. 171.

pour être chimiquement purs, et pouvant servir peut-être comme base du sujet qui nous occupe.

V. Le liquide alcoolique de la préparation X (recristallisée dans de l'alcool abs. ordinaire; voir plus tard) fut placé dans un exsiccateur, et le résidu fut cristallisé dans de l'éther abs.. Les cristaux étaient très bien formés et d'un éclat superbe. La matière fut brûlée avec un mélange de chromate de plomb et de bi-chromate de potassium, et mêlée intimement.

Une quantité de 0.6091 gr. de cette matière donna 0.9237 gr. de bioxyde de carbone et 0.2979 gr. d'eau.

VI. L'analyse suivante fut faite d'un produit qui n'avait pas été recristallisé. Il fut brûlé avec du chromate de plomb seul, avec lequel il fut mêlé intimement.

Une quantité de 0.3056 gr. de matière produisit 0.4704 gr. de bioxyde de carbone et 0.1536 gr. d'eau.

VII. Le produit cristallisé dans de l'alcool (voir plus tard prép. X) fut recristallisé dans de l'éther abs.. Pour l'analyse il fut mêlé avec du chromate de plomb.

0,3724 gr. de matière donnèrent 0.5717 gr. de bioxyde de carbone et 0.1873 gr. d'eau.

VIII. Le disodium-racémate d'éthyle donna de même avec le chlorure d'éthyle un produit soluble, et celui-ci avec le chlorure cuivrique un composé cuivrique cristallisé analogue (voir plus tard). Une quantité de 0.4757 gr. de matière donna 0.0829 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.066207 gr. de cuivre.

En réunissant tous les résultats d'analyse de la combinaison cuivrique cristallisée, calculés sur 100 p. de la matière, on obtient:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
carbone	—	41.8	41.6	—	41.4	42.0	41.9	—
hydrogène	—	5.5	5.7	—	5.4	5.6	5.6	—
cuivre	13.9	—	13.9	13.9	—	—	—	13.9

par conséquent en moyenne

		$C_{16}H_{24}CuO_{11}$ (C = 11.97, O = 15.96, Cu = 63.3) exige:
carbone	41.7	42.1
hydrogène	5.5	5.3
cuivre	13.9	13.9.

On pourrait s'étonner, que le dosage du carbone n'offre pas la même concordance que celui du cuivre. Mais cela tient probablement à ce que le corps en question brûle assez difficilement; aussi doit-on le mêler intimement avec les oxydants. Le produit non recristallisé, se trouvant à l'état de division le plus grand, donnait généralement la plus grande teneur en carbone.

Le dosage de cuivre par calcination est des plus simples, et peut fournir des résultats très exacts, quand on prend pour cela beaucoup de temps. On a contrôlé cette méthode de dosage, en traitant le résidu par calcination avec de l'acide azotique dilué, évaporant et calcinant avec les précautions nécessaires (ce qui exige quelques jours). La différence est généralement minime, la plus grande (avec un produit pur) étant celle qui suit; 0.4167 gr. de matière ayant donné 0.0725 gr. d'oxyde cuivrique par calcination (analyse III), donnait, étant traité avec de l'acide azotique dilué, 0.0731 gr. d'oxyde, donc une différence de 0.0006 gr., ce qui fait 14 p. c. de cuivre au lieu de 13.89 p. c..

Température de décomposition; eau de cristallisation. Afin de faire connaître la structure de la combinaison cuivrique cristallisée, il est du plus haut intérêt de savoir, si ce composé contient ou non de l'eau de cristallisation. Car en acceptant $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ comme la formule moléculaire, la formule serait, en supposant la présence de 1 aq.: $C_{16}H_{22}CuO_{10}$, et $C_{16}H_{24}O_{10} = 2\ C_8H_{12}O_5$ serait celle du corps à l'était libre (Cu étant bivalent, $C_8H_{12}O_5$ pourrait être la formule moléculaire). Mais il se peut aussi, que $C_{16}H_{26}O_{11}$ doit être considéré comme étant $(C_8H_{13}O_5)_2O$.

On commençait par expérimenter avec la combinaison cuivrique recristallisée dans de l'éther abs.. Placée sous un

exsiccateur (sans acide sulfurique; dans des expériences ultérieures on s'en est aussi servi) avec du sodium seulement, l'éclat des cristaux restait invariable. En chauffant les cristaux dans un petit tube effilé (comme tube de fusion), rempli en grande partie avec la matière, dans un bain d'huile avec un régulateur sensible, pendant environ une demi-heure à 110°, leur éclat ne changeait pas non plus. Mais la matière étant chauffée à 115°, dans les mêmes circonstances, la partie supérieure offrait un changement partiel; les cristaux devenaient opaques, ce qui était le cas à un plus haut dégré en chauffant à environ 120°. Un petit morceau de papier de tournesol (porté d'avance dans la partie supérieure du tube effilé, fermé par un petit bouchon) s'était coloré en rouge à la partie inférieure. Chauffée à 130° (c'est encore toujours le même tube et la même matière), la partie inférieure commençait à fondre, la couleur devenant d'un vert foncé (le papier de tournesol se colorait relativement beaucoup plus en rouge); au contraire la partie supérieure, avec des cristaux opaques, n'entrait pas en fusion, ce qui est bien remarquable. On pourrait conclure de ce qui précède, que le composé cuivrique:

1°. ne contient probablement pas d'eau de cristallisation,

2°. n'a pas un point de fusion proprement dit,

3°. est peut être décomposé en le chauffant sous l'influence de l'air atmosphérique, et que dans cet état la température du point de fusion fictif se trouve élevée.

Bien que la couleur vert foncé du composé se rétablisse, quand il a séjourné quelque temps après la fusion, on ne pouvait constater des cristaux d'une manière décisive.

Afin d'éliminer l'influence de l'air atmosphérique, on mit un peu de sable (calciné d'avance) dans le petit tube sur la matière; à présent les cristaux, chauffés une demi-heure à 120°, et de même à 126°, conservaient leur éclat (aussi

le papier de tournesol ne s'était pas coloré en rouge). Mais à environ 129° la matière offrait ça et là des points foncés (par suite d'une coloration en vert foncé), elle fondait en masse plutôt à 130°, en colorant en même temps le papier de tournesol.

On le conçoit, en travaillant ainsi, la température de décomposition ne saurait être déterminée suivant la méthode ordinaire, qui prend un temps assez court pour l'expérience Le bain fut porté alors à des températures de plus en plus hautes (toujours en se servant d'un régulateur; et de même à présent d'un peu de sable sur la matière). On voyait pourtant, ce qui était à prévoir, que la température de décomposition (fusion fictive) ne se laisse pas déterminer ainsi d'une façon correcte. Le temps devient bien court, mais la chance est plus que grande de surpasser la (soi-disante) température de décomposition. Le résultat par conséquent c'est qu'il faille tenir compte du temps. On traitera de ce sujet dans une communication spéciale.

De ce qui précède, il ne serait pas encore permis de conclure, que la combinaison cuivrique ne contienne pas d'eau de cristallisation; mais il en résulte que, si elle contient de l'eau de cristallisation, la température de décomposition (temp. de fusion fictive) est alors inférieure à celle où l'eau de cristallisation est éliminée (comme on le faisait observer déjà, la formule du composé pourrait être $(C_8H_{13}O_5)_2O$).

Sur quelques autres propriétés de la combinaison cuivrique. La solution alcoolique du composé cristallisé n'accuse pas de réaction acide avec du papier de tournesol. — La couleur verte de ce corps vire un peu au jaune, c'est plutôt un vert pré, tandis que p. e. celle du cuprum-acétylacétate d'éthyle (préparé pour terme de comparaison) est d'un vert virant peut-être un peu au bleu.

Le composé cuivrique en question se dissout très peu dans du chlorure d'éthyle à la température ordinaire; on prit 0.1 gr. du corps cuivrique sur 5 gr. de chlorure d'éthyle (le chlorure cuivrique anhydre y est insoluble).

Sur un produit cuivrique cristallisé à l'aspect légèrement changé. On préparait la combinaison cuivrique d'après la méthode ordinaire, et on la recristallisait dans de l'alcool abs. ordinaire, la masse cristalline étant placée sous un exsiccateur. Après quelques mois les cristaux avaient perdu leur éclat, ce qui n'était pas le cas avec d'autres produits, de même recristallisés dans de l'alcool ou de l'éther abs., dans des circonstances qui étaient sensiblement les mêmes. On faisait une analyse de ces cristaux devenus mats à la surface.

Une quantité de 0.3497 gr. de matière donna 0.548 gr. de bioxyde de carbone et 0.1737 gr. d'eau; 0.4542 gr. fournirent 0.0808 gr. d'oxyde cuivrique par calcination (contenant 0.06452 gr. de cuivre); après addition d'acide nitrique dilué, évaporation et calcination le poids devint 0.0817 gr., contenant 0.06524 gr. de cuivre. Le carbone et l'hydrogène furent dosés d'après la méthode suivie au début. Calculé sur 100 p. cela revient à:

carbone	42.7
hydrogène	5.5
cuivre	14.4.

On le voit, la teneur en carbone et en cuivre est un peu plus haute, mais celle en hydrogène est restée sensiblement la même.

Pour la relation en atomes entre le cuivre et le carbone, on trouve sur 1 at. de cuivre 15.71 at. de carbone (la première calcination, répondant à 14.2 p. c. de cuivre, donnerait 15.92).

Sur le produit de décomposition de la combinaison cuivrique cristallisée par de l'hydrogène sulfuré. Une quantité de 2.125 gr. de matière fut dissoute dans 70 gr. d'alcool abs. ordinaire; on y ajouta une solution alcoolique d'hydrogène sulfuré en petit excès, on filtra ensuite, et on plaça le liquide filtré sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique. Il restait 1.239 gr. d'un liquide sirupeux, la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ $= 454.38$) exigeant 1.838 gr. d'un corps de la formule

$C_{16}H_{26}O_{11}$, ce qui donne une différence de 1.838 — 1.239 = 0.599 gr.. L'odeur marquante du produit frais faisait aussi songer à une décomposition partielle.

0.3691 gr. du produit donnèrent 0.6907 gr. de bioxyde de carbone et 0.2165 gr. d'eau;

0.3971 gr. de la même matière, ayant séjourné de nouveau sous l'exsiccateur, donnèrent 0.7296 gr. de bioxyde de carbone et 0.2299 gr. d'eau.

L'analyse fut faite avec du chromate de plomb; la substance fut introduite dans une nacelle.

Calculé sur 100 p. les nombres obtenus correspondent à:

	1.	2.	$C_{16}H_{26}O_{11}$ exige:	$C_{16}H_{26}O_{11}—H_2O$ exige:
carbone	51.0	50.1	48.7	51.0
hydrogène	6.5	6.4	6.6	6.4.

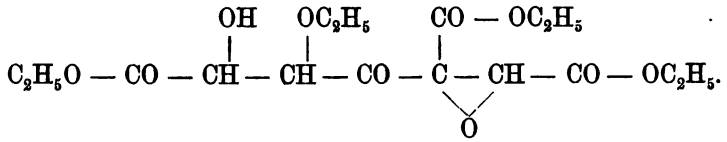
Le corps est peu soluble dans de l'eau, la solution étant colorée en rouge-cerise par du chlorure ferrique (précisément comme le fait p. e. le composé formé par le produit dit insoluble avec du gaz chlorhydrique). Avec de l'eau de baryte le corps donne une combinaison insoluble.

Les réactions avec du chlorure ferrique et de l'eau de baryte furent faites avec le produit après qu'il eût séjourné longtemps sous un exsiccateur. La solution aqueuse (filtrée d'une petite quantité d'une substance en suspension) produit avec une solution aqueuse de phénylhydrazine une combinaison incolore, cristallisant en lamelles biréfringentes, et qui se distingue facilement de la combinaison que l'acide pyruvique forme avec la phénylhydrazine, en ce que la seconde peut être cristallisée dans de l'eau bouillante [1]), tandis que la première, étant chauffée avec de l'eau, donne un corps liquide, ne cristallisant pas par le refroidissement. Aussi la seconde combinaison est-elle légè-

1) La combinaison éthylique ne fond non plus sous 100°.
Voir: Handb. Org. Chem. de BEILSTEIN. III, p. 949.

rement colorée en jaune, et forme-t-elle des prismes (biréfringents). Le composé dérivé de notre produit montre bientôt sous l'eau des bulles de gaz, probablement du bioxyde de carbone.

La solution alcoolique n'est pas précipitée par une solution aqueuse de phénylhydrazine. En partant de la supposition, que la combinaison cuivrique cristallisée soit celle de l'éthyltartryltartrate d'éthyle, il pourrait se former un corps anhydre $C_{16}H_{24}O_{10}$ de la structure suivante:



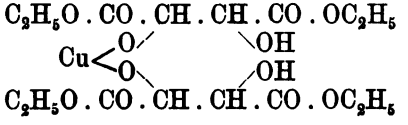
Mais disons-le encore une fois, la structure de la combinaison primitive est loin d'être démontrée; à plus forte raison c'est le cas pour ce dernier corps qui en dérive.

Le disodium-tartrate d'éthyle, en solution alcoolique, vis à vis du chlorure cuivrique et ferrique, et ce mélange vis à vis de l'eau. A une solution alcoolique de disodium-tartrate d'éthyle, faite de la manière ordinaire (0.29 gr. de sodium, 6 gr. d'alcool pur et 1.315 gr. de tartrate d'éthyle), on ajouta une solution alcoolique de chlorure cuivrique hydraté $CuCl_2 + H_2O$, savoir 0.479 gr. dissous dans 6 gr. d'alcool abs. ordinaire. Le tout forme une solution d'une belle couleur bleue, ne donnant pas de précipité avec 25 gr. d'eau. Dans cette expérience la relation est celle qui est exprimée par 2 Na et $^1/_2$ Cu. Dans celle qui suit on prit la relation donnée par 2 Na et Cu, toutes choses étant d'ailleurs égales. Le résultat fut encore le même, seulement la couleur de la solution est d'un bleu plus intense. Placée sous un exsiccateur, la liqueur laisse un résidu amorphe de couleur bleue, insoluble dans de l'éther abs..

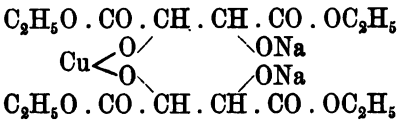
On faisait déjà observer dans un Mémoire précédant, que le monosodium-tartrate d'éthyle se comporte envers le chlo-

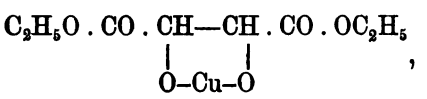
rure cuivrique d'une façon analogue[1]) (2 Na sur Cu). Le but de ces recherches était de se convaincre, que le composé cuivrique cristallisé n'est pas une combinaison métallique de l'acide tartrique, mais bien un produit de décomposition de cet acide. C'est aussi dans ce but qu'on a traité le disodium-tartrate d'éthyle en solution alcoolique avec le chlorure ferrique anhydre Fe_2Cl_6 (sublimé), dissous dans de l'alcool, dans une relation exprimée par Fe_2Cl_6 et 6 Na. Il ne se forme pas de précipité, seulement la masse reste trouble même après filtration; la couleur est environ celle de l'hydroxyde ferrique. Versée dans de l'eau, la masse, d'abord trouble, devient limpide, pour donner après quelque temps un précipité de la même couleur. Il n'y avait pas trace de coloration en rouge-cerise.

Les combinaisons cuivriques et le composé ferrique qui se sont formés doivent être représentés probablement par les formules suivantes:

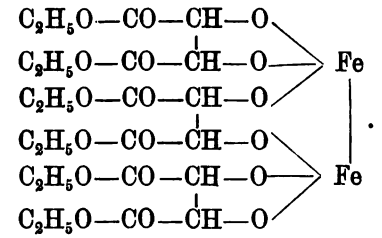


ou comme combinaison sodique:





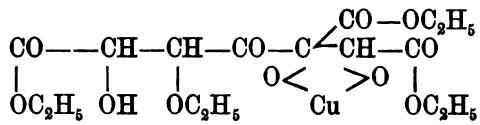
et celle qui suit:



1) Voir ce Recueil X. p. 197.

Pour le moment il ne pourrait être question de poursuivre l'étude de ces combinaisons métalliques. A présent il faut considérer plutôt comme un fait que comme une supposition, que p. e. dans la liqueur cupri-potassique de couleur bleue, le cuivre se trouve dans la partie alcoolique de la molécule.

L'éthylate de sodium vis à vis de la combinaison cuivrique cristallisée. L'analyse et le mode de formation tout aussi bien que quelques propriétés de ce composé lui faisaient donner provisoirement la formule de structure:



qui devra être contrôlée du reste et rectifiée vraisemblablement par des expériences nouvelles. C'est dans ce but qu'on voulut tâcher d'en dériver une combinaison cristallisée avec un métal monovalent, en même temps qu'on voulut réagir sur le reste OH, pour savoir si celui-ci est vraiment présent dans la molécule; on crut atteindre peut-être le but avec de l'éthylate de sodium.

Dans un petit tube effilé on introduisit (par un petit entonnoir; le tout pesé) la quantité exigée d'une solution de 0.1 gr. de sodium dissous dans 3 gr. d'alcool pur (se trouvant dans un tube d'essai, fermé avec un petit entonnoir scellé au bout; le tout pesé d'avance et après, avec la solution), puis on ajouta environ 5 gr. d'alcool pur, on pesa, on ajouta encore 0.1 gr. du composé cuivrique, et on agita le tube (contenant peu d'air) après l'avoir scellé.

On prit la relation exprimée par 1 jusqu'à et avec 8 Na sur Cu (en prenant pour base le dosage du cuivre, soit 13.9 p. c.). Les tubes avaient été lavés d'avance avec de l'alcool pur.

1 Na sur 1 Cu. La solution a plutôt une couleur vert-bleuâtre, et reste limpide pendant plusieurs heures. Mais ayant séjourné plus longtemps, elle dépose un

corps amorphe, en quantité relativement restreinte. Versée dans une solution diluée d'acide acétique (contenant 1 $C_2H_4O_2$ sur 1 Na), la combinaison cuivrique cristallisée primitive semble se précipiter. De ce qui précéde, on pourrait peut-être tirer un argument pour la présence d'un groupe OH dans la molécule.

2 Na sur 1 Cu. Il se forme (toujours en agitant le mélange) une masse gélatineuse de couleur bleue, remplissant tout le réservoir. Après quelque temps, la masse gélatineuse se contracte plus ou moins, et la couleur devient plutôt bleu-verdâtre.

3 Na sur 1 Cu. Aussi dans cette expérience la couleur d'abord verte de la solution change en bleue, et toute la masse se prend en gelée (comme dans l'expérience précédente). Avec le temps, la couleur perd de même en intensité et en beauté, restant du reste bleue, tandis que le corps gélatineux se contracte. Le liquide surnageant est encore incolore. Placé sous un exsiccateur après filtration, il reste un corps amorphe de couleur bleu-verdâtre, se colorant en rouge avec du perchlorure de fer, ainsi que le liquide alcoolique filtré.

4 Na sur Cu. Le corps déposé au début est sensiblement moins volumineux. D'abord de couleur bleue, celle-ci avec le temps perd beaucoup en intensité et en fraîcheur.

5 Na sur Cu. La masse est de couleur bleue, mais elle est moins gélatineuse; aussi la couleur ne change pas vite. La partie liquide reste sensiblement incolore.

6 Na sur Cu. La masse est de même moins gélatineuse; la couleur bleue pourtant se maintient assez bien. Le liquide surnageant reste presque incolore.

7 Na sur Cu. Encore le même précipité, mais après quelques semaines la liqueur s'était colorée en jaune-brun.

8 Na sur Cu. La couleur bleue finit par devenir d'un caractère moins prononcé et plutôt brunâtre; la liqueur se colore graduellement en jaune-brun.

Le but des dernières expériences, surtout des deux der-

nières, était de dépasser la limite de saturation de l'acide présent ou formé.

Le composé de couleur bleue pourrait être une combinaison d'éthylate de cuivre mélangé ou combiné avec un dérivé sodique du corps primitif. C'est pourquoi on voulut faire connaissance avec cet éthylate.

Sur l'éthylate de cuivre. Ce corps, qui semble être inconnu jusqu'à présent, fut formé de la manière suivante. Dans un petit tube effilé (lavé d'avance avec de l'alcool pur) on introduisit (avec un petit entonnoir) environ 6 gr. d'alcool pur, et, après y avoir dissous 0.1 gr. de sodium, on le pesa, et on y ajouta ensuite 0.291 gr. de chlorure cuivrique anhydre ($CuCl_2$) (de sorte que la relation fut celle qui est exprimée par 2 Na sur Cu); le tube (contenant très peu d'air) fut scellé et agité. Le tout se prit en gelée de couleur bleu-foncé, bleu d'indigo.

Le chlorure cuivreux ne réagit pas sur l'éthylate de sodium dans ces circonstances.

Il s'entend que l'éthylate de cuivre $Cu<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, formé dans ces circonstances, peut être combiné avec de l'alcool, et même avec du chlorure de sodium (formé en même temps).

La dite réaction ne réussit point du tout avec l'alcool abs. ordinaire qui produit une masse moins volumineuse, de couleur vert foncé instable, virant jusqu'au brun.

En partant de 2 Na et 3 Na sur Cu, toute la masse se prenant en gelée d'une couleur bleue, il se peut qu'il se forme de l'éthylate de cuivre, quoique la couleur de celui-ci soit plus foncée et ressemble, comme on l'a déjà dit, au bleu d'indigo. Mais, quand cet éthylate est combiné avec le dérivé sodique du corps original, la couleur pourrait être notablement changée. La combinaison formée a, en tout cas, une

existence passagère, la masse gélatineuse se contractant avec le temps, et la couleur devenant moins vive, et bleu verdâtre, etc.. L'éthylate de cuivre au contraire se maintient assez bien, quand le tube scellé contient très peu d'air.

Il s'ensuit avec assez d'évidence de ce qui précéde, que la molécule primitive est peu influencée par l'introduction de 1 Na sur Cu, mais que, en augmentant graduellement la quantité de sodium, elle est de plus en plus décomposée.

La soude caustique envers la combinaison cuivrique cristallisée. On avait déjà fait connaître [1]) qualitativement la manière dont se comporte la soude caustique envers ce composé cuivrique; à présent on a poursuivi cette réaction plutôt d'une manière quantitative, en travaillant de même dans des tubes effilés. La quantité exigée d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium (soit environ 0.1 gr. de sodium et 3 gr. d'alcool) d'un titre connu fut mise dans un tube (on y introduisit par conséquent un peu d'alcool), puis on y ajouta environ 4 gr. d'eau, et ensuite 0.1 gr. de la combinaison cuivrique; le tube fut scellé et agité. On prenait la relation exprimée par 1 Na jusqu'à et avec 6 Na sur Cu (en se basant sur le dosage de cuivre, soit 13.9 p. c.).

1 Na sur Cu. Une partie seulement du composé cuivrique s'est dissous, la liqueur présentant une couleur bleu-verdâtre.

2 Na sur Cu. Tout fut presque dissous, la partie liquide offrait une teinte bleu-verdâtre. Après quelques semaines il s'est déposé un corps sensiblement de la même couleur, ayant quelque peu un aspect cristallin.

3 Na sur Cu. Le tube étant scellé, on était obligé d'agiter longtemps, avant que la combinaison primitive fût décomposée presque entièrement, comme cela peut se passer en partant de la relation exprimée par 2 Na sur Cu.

---

1) Voir ce Recueil T. 10, p. 197, 198.

Aussi presque le tout fut dissous. Mais ayant séjourné quelque temps, il se dépose un corps de couleur bleu-verdâtre, et quelques fois d'abord une autre substance cristallisée, ayant pourtant une existence passagère. En secouant de temps en temps, ces dépôts disparaissent, et il se forme un corps de couleur bleu-verdâtre en cristaux très légers de peu de dimension, la liqueur présentant de même une couleur bleu-verdâtre. Toutes ces transformations exigent quelques semaines. L'équilibre s'étant établi, en ouvrant le tube, on est frappé d'abord de l'odeur prononcée d'acétate d'éthyle. Après filtration, la matière cristalline fut mise entre du papier à filtre. Étant séchée, elle se présente ordinairement comme une masse floconneuse, soluble dans de l'eau. Cette solution se colore en rouge par le chlorure ferrique, de même quand, après avoir séjournée sous un exsiccateur jusqu'à siccité, elle est dissoute de nouveau dans l'eau. Il se dépose de cette solution un corps cristallin de couleur bleu-verdâtre, ne se colorant pas en solution par du perchlorure de fer. En y ajoutant de la lessive de potasse caustique, la couleur change en bleu, mais le cuivre n'est plus en solution, ce dont on peut se convaincre par filtration. Plus tard on espère pouvoir revenir sur cette combinaison cristalline cuivrique qui pourtant ne pourra que difficilement être purifiée par suite de la présence d'autres corps qui se forment en même temps, et parce que la quantité dont on peut disposer est relativement restreinte.

Quant à la formation d'acétate d'éthyle, l'éthyltartryltartrate d'éthyle ne contient pas moins de quatre groupes qui pourraient le fournir (voir la formule de la combinaison cuivrique p. 60), à savoir ceux qui suivent:

$$-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CO-OC_2H_5\,; \quad -\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CO}\,; \quad \underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CO}---\underset{\underset{OH}{|}}{CH}- \quad \text{et} \quad -\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CO-$$

4Na sur Cu. Il se forme un précipité amorphe de couleur bleu-verdâtre, avec un liquide de la même couleur.

Ayant séjourné plusieurs semaines (comme toujours dans un tube scellé), on voit apparaître un corps cristallin d'une même couleur sous forme d'aiguilles fines.

5 Na sur Cu. Formation d'abord d'un précipité analogue, mais avec un liquide incolore. Aussi ce dépôt semble se transformer avec le temps en un composé cristallin.

6 Na sur Cu. Le résultat est encore le même environ que dans l'expérience précédente, sauf qu'à la longue il se forme une quantité minime seulement d'un corps cristallin, semblant être incolore.

La combinaison cuivrique cristallisée vis à vis de la phénylhydrazine. En ajoutant de l'eau au composé cuivrique, puis un peu d'acide chlorhydrique dilué, et après du chlorhydrate de phénylhydrazine (ou celle-ci seulement), il se forme, en secouant, un corps huileux. L'acétylacétate d'éthyle peut de même donner un corps huileux avec de la phénylhydrazine, comme l'a trouvé le premier M. Emil Fischer [1]). Mais M. Nef [2]) a observé, qu'on ne doit pas considérer ce corps huileux comme le premier produit de la réaction, qui est formé au contraire par une combinaison cristalline (en travaillant du reste en solution éthérée). D'après nos observations l'acétylacétate d'éthyle ne donne pas de corps huileux en solution acide par la présence d'acide chlorhydrique (pourtant bien avec du chlorhydrate de phénylhydrazine) dans des circonstances, dans lesquelles le composé cuivrique peut bien provoquer la formation d'un tel composé. La conclusion pourrait être par conséquent, qu'il n'existe pas d'identité entre ces deux corps huileux. La quantité nécessaire de matière fait encore défaut pour poursuivre ces recherches.

Le liquide mère de la combinaison cui-

---

1) Voir M. Knorr, Ann. Ch. Ph. 238, p. 137; Ber. 16, p. 2597.
2) l. c. 266 p. 52—138; en Extrait: Ber. 25, p. 18.

vrique cristallisée. Le rendement de ce composé étant assez limité, il s'en suit, que la majorité des produits de décomposition doivent se trouver dans le liquide mère. On est frappé d'abord de l'odeur toute particulière et pénétrante du liquide mère, qui ne se manifeste pas en mélangeant en solution alcoolique du produit soluble et du chlorure cuivrique.

Le liquide mère frais de la combinaison cuivrique cristallisée, de couleur verte, change en bleu par l'addition de soude. Il est coloré en rouge-cerise par du chlorure ferrique. Une solution aqueuse de phénylhydrazine donne d'abord un précipité d'oxyde cuivreux, puis un peu d'un autre précipité, peut-être cristallin, mais en quantité relativement limitée.

En plaçant le liquide-mère sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique), on observe quelquefois la cristallisation, en quantité restreinte, d'un corps D, de couleur vert-bleuâtre. Le liquide décanté dépose à la surface un corps oléagineux, également en pétite quantité; après filtration le liquide ne tarde pas à déposer du chlorure de sodium. Le liquide restant donne à la fin un mélange de substances qui ne produit pas de coloration avec le chlorure ferrique. Quand, après dissolution du résidu dans de l'eau, on ajoute au liquide peu à peu de l'eau de baryte, on obtient un précipité incolore.

Le corps D, séparé d'un autre dépôt par un lavage sur de la toile métallique, puis séché entre du papier à filtre, et placé ensuite sous un exsiccateur, se caractérise par la propriété d'être efflorescent, en conservant du reste tant soit peu la couleur primitive. Ce corps est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, même en chauffant; il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

Combinaison cuivrique dérivé du produit *insoluble* [1]). On prenait sur 5 gr. du produit insoluble

---

1) Voir ce Recueil T. 10, p. 190.

6.54 gr. de chlorure cuivrique ($CuCl_2$ + aq.), répondant à 2 Cu sur 2 Na (par conséquent le double de la quantité théorique), dissous dans 6 gr. d'alcool abs. ordinaire. Le mélange fut placé sous un exsiccateur (sans acide sulfurique), et la masse fut broyée de temps en temps. Un gaz se dégageait (probablement du CO_2). La masse fut mise, après quelques jours, sur un filtre, lavée à l'alcool jusqu'à l'épuisement du chlorure cuivrique, puis placée sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique) entre du papier à filtre (plus tard on y plaçait un creuset avec du sodium). Le produit forme une masse amorphe de couleur verte, soluble dans de l'eau; il est coloré en rouge-cerise par du chlorure ferrique. Le rendement fut de 4.84 gr..

Une quantité de 0.3966 gr. de matière donna 0.2239 gr. de bioxyde de carbone et 0.0759 gr. d'eau;

0.3571 gr. de matière devinrent 0.2218 gr. après calcination; ce résidu traité avec de l'eau et mis sur un filtre, lavé, et calciné de nouveau donna 0.0859 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.068602 gr. de cuivre.

Calculé sur 100 p. cela revient à:

carbone	15.4
hydrogène	2.1
cuivre	19.2.

Le corps obtenu doit être un mélange et contenir du chlorure de sodium. Le mode de préparation etc. offre de même peu de garantie pour la pureté de ce produit (en ne tenant pas compte de la teneur en chlorure de sodium). Mais on était bien obligé de suivre ce chemin; en tout cas, la relation de carbone et de cuivre, ressortant de l'analyse, peut nous apprendre quelque chose. On voit tout d'abord, qu'on a affaire à une autre combinaison cuivrique que celle qui est dérivée du produit soluble. Aussi ce corps cuivrique, déduit du produit insoluble, ne donne pas, avec de l'eau, de composé cuivrique cristallisé.

La solution du disodium-tartrate d'éthyle

dans du chlorure d'éthyle versée directement dans de l'éther abs.. Le disodium-tartrate d'éthyle fut préparé de la manière ordinaire, savoir avec 35 × 0.29 gr. de sodium, 35 × 6 gr. d'alcool pur et 35 × 1.315 gr. de tartrate d'éthyle; l'alcool fut éliminé ensuite dans le vide partiel d'hydrogène, d'abord à la température ordinaire, puis en chauffant jusqu'à et à 60°. Le rendement fut 57.241 gr., la théorie exigeant 55.125 gr. de disodium-tartrate d'éthyle privé d'alcool. La masse fut traitée avec 35 × 3 gr. de chlorure d'éthyle pur dans un tube, scellé après, comme à l'ordinaire (en secouant de temps en temps), et fut dissoute dans environ deux jours. La solution trouble fut versée dans 196 gr. d'éther abs., se trouvant dans un ballon effilé et fermé avec un petit entonnoir de verre (ce dernier étant scellé en bas), puis placée sous un exsiccateur avec du sodium. Après deux jours de repos, la partie liquide fut décantée d'une masse visqueuse qui s'était déposée, et cette solution placée sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique). Il se formait d'abord une masse gélatineuse, se convertissant graduellement en une masse vitreuse (A) d'une couleur jaune pâle (42.28 gr., une partie étant restée dans le dit dépôt), ayant la plus grande ressemblance avec le produit, dit le produit soluble.

Le dépôt fut traité avec de l'éther abs., et le mélange fut versé dans un vase (couvert d'une plaque de verre, et placé sous un exsiccateur avec du sodium). Mais ce dépôt ne tardait pas à former avec l'éther une masse gélatineuse remplissant presque le tout, et se comportant par conséquent d'une autre façon que ne le fait le dépôt prenant naissance dans la solution du disodium-tartrate d'éthyle dans le chlorure d'éthyle ayant séjourné, et qui fut nommé produit insoluble. Placé sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique, il restait 12.142 gr. d'un corps dur, coloré un peu en jaune (ayant l'aspect du produit, dit produit insoluble).

Composition du produit A et de la combi-

naison cuivrique cristallisée que l'on peut en préparer. Il se pourrait, que le produit A ait environ la même composition que le produit dit „soluble", mais que le dépôt offre une différence sensible. Un dosage de chlore du produit A pouvait bien donner un peu de lumière. Une quantité de 1.108 gr. du corps A produisit 0.359 gr. de ClAg, contenant 0.0888 gr. de chlore, ou sur 100 p. [1]):

chlore 8.01.

On le voit, il y a une différence quant à la teneur en chlore.

Dissous dans de l'alcool et mélangé avec du chlorure cuivrique en solution alcoolique [2]), puis versé dans de l'eau (tout comme auparavant), on obtenait de 4×3 gr. du corps A seulement 0.813 gr. de la combinaison cuivrique cristallisée ou 0.204 gr. sur 3 gr. du corps A. Et cette combinaison n'est pas pure, car l'alcool pur et l'alcool abs. laissent non dissoute une petite quantité d'une substance amorphe. Aussi le liquide mère a plutôt une teinte bleuâtre que verte, ceci étant le cas en travaillant dans des circonstances ordinaires.

Sur le disodium-racémate d'éthyle, et sur l'action du chlorure d'éthyle sur ce corps. Les produits soluble et insoluble ont quelques points de commun, ainsi qu'on l'a déjà fait observer plusieurs fois. Il restait à savoir, s'il y a ici un cas d'isomérie, ou une différence de composition p. e. par suite d'une substitution ou non du H d'un OH par C_2H_5. En tout cas il était intéressant de comparer le racémate d'éthyle avec le tartrate d'éthyle. C'est pourquoi on a transformé ce racémate en disodium-racémate d'éthyle, en suivant précisément le même chemin, c'est à dire qu'on a pris:

---

1) Voir ce Recueil T. IX, p. 256.
2) l. c. T. X, p. 193.

5 × 0.29 gr. de sodium,
5 × 6 „ d'alcool pur,
5 × 1.315 „ de racémate d'éthyle.

Ces corps étant mélangés, furent traités dans le vide partiel d'hydrogène, d'abord à la température ordinaire, ensuite en chauffant jusqu'à et à environ 60°. On obtint 8.252 gr. de disodium-racémate d'éthyle (la théorie exigeant 7.875 gr.), doués en général des mêmes propriétés que le disodium-tartrate d'éthyle. Le produit fut mis avec 5 × 3 gr. de chlorure d'éthyle dans un tube qu'on scella ensuite. La transformation s'accomplit de la même façon qu'avec le disodium-tartrate d'éthyle. Le racémate fut dissous, et on laissa séjourner le tout jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de dépôt; le tout (solution et dépôt) fut versé ensuite dans de l'éther abs.. On obtint 5.8 gr. de produit soluble et 0.64 gr. de produit insoluble; la relation de ces deux corps est par conséquent environ la même que quand on traite le disodium-tartrate d'éthyle avec du chlorure d'éthyle.

Il semblait assez logique de tâcher de dériver du produit soluble la combinaison cuivrique cristallisée bien caractéristique. Une quantité de 5.875 gr. du produit soluble dissoute dans 47 gr. d'alcool abs. ord. fut ajoutée à 1.669 gr. de chlorure cuivrique ($CuCl_2 + aq$) dans 24 gr. d'alcool; on versa cette solution dans 100 gr. d'eau (la relation entre les corps fut celle qu'on employait en travaillant avec le disodium-tartrate d'éthyle). Le rendement fut 1.143 gr. de la combinaison cuivrique, ou 0,6 gr. sur 3 gr. du produit soluble, offrant les mêmes caractères. Recristallisé dans de l'éther abs., une quantité de 0.4757 gr. de cette substance donnait par calcination 0.0829 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.066207 gr. de cuivre ou sur 100 p.:

cuivre 13.9.

Cet oxyde cuivrique fut traité avec de l'acide azotique

dilué; après évaporation et calcination on trouva la même quantité, savoir 0.0829 gr..

Le composé cuivrique n'offre pas de différence à la vue; la grandeur, aussi de ces cristaux, n'invite pas à une étude cristallographique.

Sur la formation de l'acide succinylsuccinique. On voulait savoir si la méthode avec du chlorure d'éthyle, donnée pour le disodium-tartrate d'éthyle, pourrait aussi être appliquée au sodium-succinate d'éthyle (inconnu cependant jusqu'à présent), et à d'autres combinaisons analogues.

Le sodium-succinate d'éthyle pourrait se former dans la transformation du succinate d'éthyle par de l'éthylate de soude en acide succinylsuccinique, comme terme intermédiaire de la réaction. M. HERMANN [1]) fait mention d'une communication verbale faite à lui par M. VOLHARD, d'après laquelle celui-ci avait réussi à obtenir d'après cette méthode de l'acide succinylsuccinique, en se servant d'éthylate de soude, privé d'alcool. Dans les expériences suivantes on partait d'une solution alcoolique d'éthylate de soude, ajoutée à du succinate d'éthyle, afin de travailler dans des circonstances qui permissent de faire connaître le sodium-succinate d'éthyle, pourvu qu'il puisse exister, et de suivre la transformation en acide succinylsuccinique.

Le succinate d'éthyle employé pour les expériences était assez pur. Une quantité de 0.5235 gr. donna 1.0513 gr. de bioxyde de carbone et 0.389 gr. d'eau, ce qui, calculé sur 100 p., correspond à

		$C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5$ exige
carbone	54.8	55.2
hydrogène	8.2	8.1.

1) Voir: M. HERMANN: Ann. Ch. Ph. Bd. 210, p. 306 (1881); Phys. Med. Ges. z. Würzburg. N. F. 16, p. 66 (1881), et M. DUISBERG: D. Ch. Ges. 16, 133 (1883).

Une quantité de 2×0.29 gr. de sodium fut dissoute dans 2×6 gr. d'alcool pur, et ajoutée à 2×1.096 gr. de succinate d'éthyle (de sorte qu'on avait la relation de 2 Na sur 1 mol. du succinate), le tout dans un petit ballon (rempli d'hydrogène avant et après l'expérience suivante), communiquant avec la trompe de la pompe à mercure, tandis que l'alcool fut absorbé par de l'acide sulfurique, d'abord à la température ordinaire, puis en chauffant graduellement jusqu'à environ 190°. On chauffa pendant environ 3 heures à chaque température. Le poids primitif était (voir plus haut) 0.56 gr. + 12 gr. + 2.182 gr. = 14.772 gr. (en ne tenant pas compte de l'hydrogène devenu libre). Etant chauffé (pendant environ trois heures) à:

temp.	poids.	remarques.
21°.	7.409 gr.	La masse commence à devenir gélatineuse.
44°	4.094 „	La masse est lancée ça et là dans le petit ballon, mais non en dehors. La couleur est dans quelques parties celle dite fleur de pêcher.
62°	2.843 „	La couleur augmente d'intensité.

On mit dans le ballon 13 gr. de chlorure d'éthyle, et on le plaça, muni d'une capsule de caoutchouc, pendant plusieurs jours sous un exsiccateur, en secouant de temps en temps. Le chlorure ne semblait rien dissoudre, c'est pourquoi, après avoir évacué le chlorure par la pompe à mercure, on remplit le ballon de nouveau d'hydrogène et on le pesa.

(suite) temp.	poids	remarques.
—	2.908 gr.	
102°	2.742 „	
149°	2.636 „	
191°	2.553 „	La couleur est devenue graduellement rouge-brunâtre.

Il résulte de ces données:

1°. qu'il y a déjà formation d'éther éthylique de l'acide sodium-succinylsuccinique à environ 44°, car l'apparition de la couleur fleur de pêcher est à considérer comme une réaction des plus caractéristiques;

2°. que cette formation a lieu en présence d'une quantité relativement grande d'alcool;

3°. que par conséquent la formation du sodium-succinate d'éthyle pourrait se réaliser de même dans ces circonstances, supposé toutefois qu'il existe; car dans ce cas il doit précéder la formation de l'acide succinylsuccinique;

4°. que le chlorure d'éthyle ne semble pas réagir à la température ordinaire sur le dit succinylsuccinate (ni sur l'éthylate de soude; voir plus loin).

Le reste de la masse de couleur rouge-brunâtre fut traité avec de l'alcool abs. ord.; une partie entra en dissolution, laissant comme résidu un corps de couleur rouge-brunâtre (voir ci-dessous). L'alcool mère avait une réaction fortement alcaline, et, ayant séjourné à l'air, déposa une quantité relativement grande de carbonate de soude. Il en résulte avec assez d'évidence, que la moitié seulement de l'éthylate de soude a fonctionné, et qu'il s'est formé seulement du monosodium-succinate d'éthyle qui s'est transformé en acide succinyl-succinique. Il ne semble donc pas exister de disodium-succinate d'éthyle, ni par conséquent d'éther éthylique tetrasodium-succinylsuccinique, comme cela ressort aussi plus ou moins des expériences de M. Hermann [1]), qui fit réagir du sodium sur le succinate d'éthyle (cette réaction pourtant ne réussit pas d'après M. Duisberg [2]) sans la présence d'un peu d'alcool). Mais ni M. Hermann ni M. Duisberg ne parlent proprement dit d'un dérivé sodique de l'éther éthylique de l'acide succinique, et ils donnent seulement l'équation suivante:

---

1) l. c.
2) l. c.

$$2\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.COC_2H_5 \end{array} + 2\,Na_2 = \begin{array}{l} CO - OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - CO - CNa \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 - CO - CNa \\ | \\ CO - OC_2H_5 \end{array} + 2\,NaOC_2H_5 + 2\,H_2.$$

En ajoutant d'abord de l'eau à la masse restée non dissoute dans l'alcool (voir plus haut), et ensuite à la solution de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à réaction acide, il se précipite un corps jaune clair qui se colore en solution alcoolique par le perchlorure de fer en violet; c'est de l'acide succinylsuccinique.

Dans notre expérience l'éthylate de soude a pu d'abord fixer de l'alcool (devenu libre par suite de la transformation); ceci n'est plus le cas [1]) à environ 180°. En supposant que l'alcool formé fût éloigné, et que seulement la moitié de l'éthylate de soude soit mise en action, la théorie exige pour le corps de décomposition et l'éthylate de soude ensemble une quantité de 2.747 gr. On avait à 102° celle de 2.742 gr.; par conséquent il est possible, qu'au delà de cette température il y ait eu une réaction, secondaire à un certain degré (en supposant, qu'il y ait formation de l'éther éthylique de l'acide tétrasodium-succinylsuccinique, le poids final doit être 2.166 gr.; mais dans ce cas on doit supposer, que l'alcool à la température ordinaire en extrait du sodium).

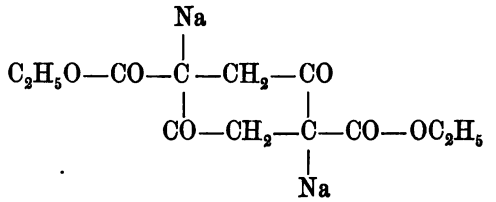
La formation de l'éther éthylique de l'acide disodium-succinylsuccinique est donnée par les équations suivantes:

a. $C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa =$
$C_2H_5O.CO.CH_2.CHNa.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH$

b. $C_2H_5O.CO.CHNa.CH_2.CO.OC_2H_5 + =$
$C_2H_5O.CO.CH_2.CHNa.CO.OC_2H_5$

---

1) Voir BEILSTEIN, Lehrb. I, p. 240 (1886).



$+ 2(C_2H_5 . OH)$.

M. Demarçay [1]) fait cependant une observation quant à cette formule de structure; mais il ne convient pas de traiter, du moins à présent, cette question.

M. Duisberg compare la formation de l'acide succinylsuccinique à celle de l'acide acétylacétique. En supposant qu'il y ait uniformité dans ces deux réactions, et substitution d'hydrogène dans le premier cas par du sodium, on devra admettre cette même substitution dans l'autre cas. La formation de l'acide acétylacétique [2]) pourrait être représentée ainsi:

$$\begin{matrix} CH_3—CO—OC_2H_5 \\ CH_2Na—CO—OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3—CO—CHNa—CO—OC_2H_5 \\ + C_2H_5—OH. \end{matrix}$$

L'expérience suivante est en harmonie avec ce qui vient d'être dit, quant à la formation de l'acide succinylsuccinique. On partait de 1 Na sur 1 mol. de succinate d'éthyle, soit 0.29 gr. de sodium, 6 gr. d'alcool pur et 2×1.096 gr. = 2.192 gr., de succinate d'éthyle. Le petit ballon rempli d'hydrogène fut attaché ensuite à la trompe, d'abord à la température ordinaire, puis on chauffa graduellement à une température plus élevée. Voici le résultat:

Temp.	Poids.	Remarques.
30°	4.383 gr.	La masse est gélatineuse;
40°	2.914 „	la masse est très peu colorée en jaune;
60°	2.178 „	la couleur est ça et là celle dite fleur de pêcher;

1) Voir: Dict. de Chim. par Wurtz, Supplém. Deuxième part. Art. „Succinylsuccinique" (Acide et éthers), p. 1465.

2) Voir ce Recueil T. VI, p. 183.

Temp.	Poids.	Remarques.
100°	2.107 gr.	la couleur est plus marquée;
150°	1.823 „	encore augmentée;
200°	1.707 „	la couleur est devenue plus intense et plutôt rouge-brunâtre.

La masse, traitée avec de l'alcool abs. ord., laissa un résidu rouge-brunâtre qui fut dissous dans de l'eau et qui, précipité avec de l'acide chlorhydrique dilué, donna de l'acide succinylsuccinique (ou son éther éthylique).

Le liquide alcoolique mère, placé à l'air (voir la première expérience), donna peu de résidu.

Les produits soluble et insoluble vis à vis de l'eau de baryte. Une solution aqueuse de ces corps, ayant séjournée quelque temps, fut précipitée avec de l'eau de baryte [1]) (saturée à la température ordinaire) et filtrée, sans laver d'abord le précipité (pour des raisons qui vont suivre); celui-ci fut lavé une ou plusieurs fois. On voulait trouver ainsi autant que possible la quantité maximale du composé barytique, et puis plus ou moins sa solubilité; en même temps on voulait avoir quelque contrôle quant à la pureté du produit à analyser, et quant à l'élimination peut-être partielle de la baryte par de l'eau de la combinaison basique, probablement formée.

On attachait surtout de la valeur au composé barytique dérivé du produit insoluble qui probablement sera plus pur, comme on le faisait déjà observer auparavant.

Combinaison barytique dérivée du produit insoluble. On prenait 0.1 gr. du produit insoluble sur 5 gr. d'eau, on laissait séjourner environ 24 heures, et on y ajoutait 6 gr. d'eau de baryte (saturée à la température ordinaire). Après un jour environ de repos, on éloigna partiellement le liquide mère avec une pipette, on porta le composé barytique sur un filtre, on le mit ensuite entre du papier à filtre, et on

---

1) Voir ce Recueil T. 9. p. 205.

le plaça sous un exsiccateur (d'abord avec de l'acide sulfurique, puis en y ajoutant un creuset avec du sodium). On travailla dans une atmosphère exempte de bioxyde de carbone. Le rendement fut le suivant.

Produit insoluble.	Rendement.	Calculé sur 0.1 gr. de produit insoluble.	Remarques:
0.2 gr.	0.241 gr.	0.12 gr.	Il ne fut pas lavé.
0.2 „	0.245 „	0.122 „	
0.4 „	0.47 „	0.199 „	
1.2 „	1.411 „	0.117 „	lavé deux fois.
2.4 „	2.2 „	0.091 „	lavé trois fois.

Après avoir lavé le précipité trois fois, l'eau de lavage avait encore une réaction alcaline. Il faut observer, que l'eau de baryte donne immédiatement un précipité (amorphe, trés peu coloré).

Il suit de ces données, que la combinaison barytique se dissout relativement peu dans de l'eau (voir plus tard sur la combinaison analogue du produit soluble). Les analyses suivantes laissent voir aussi, que l'eau ne décompose pas d'une façon notable la combinaison barytique, peut-être basique.

On sépara le précipité, autant que possible, du liquide mère avec une pipette, puis on le porta sur un filtre et on lava dans quelques cas; le filtre fut placé alors entre du papier à filtre, puis sous un exsiccateur, entre du papier à filtre, d'abord avec de l'acide sulfurique, et enfin avec cet acide et du sodium.

Préparation I. Une quantité de 0,4647 gr. de matière (pas lavée) donna 0.1807 gr. de bioxyde de carbone et 0.0922 gr. d'eau.

Préparation II. 0.6711 gr. de matière (on lava une fois) donnèrent 0.2519 gr. de bioxyde de carbone et 0.1249 gr. d'eau.

Préparation III. Une quantité de 0.7509 gr. de matière (on lava deux fois) donna 0.2832 gr. de bioxyde de

carbone et 0.1227 gr. d'eau. Ce produit avait séjourné relativement longtemps sous un exsiccateur.

0.6376 gr. de matière donnèrent, après avoir été calciné, traités avec du carbonate d'ammoniaque et calcinés de nouveau, 0.4851 gr. de carbonate de baryum, contenant 0.3375 gr. de baryum (dosage fait par M. DE VISSER).

La matière fut brûlée avac un mélange de chromate de plomb et de potassium-bichromate; on mêla d'abord intimement dans un mortier.

Préparation IV. Une quantité de 1.435 gr. de substance (lavée trois fois) donna 0.4252 gr. de bioxyde de carbone et 0.1317 gr. d'eau. Ce produit avait séjourné environ onze semaines sous un exsiccateur.

0.6548 gr. de matière donnèrent 0.512 gr. de carbonate de baryum, contenant 0.3562 gr. de baryum (dosage fait par M. DE VISSER).

Calculés sur 100 p. ces chiffres répondent à:

	I.	II.	III.	IV.
carbone	10.6	10.2	10.3	10.1
hydrogène	2.2	2.1	1.8	1.3
baryum	—	—	52.9	54.4.

La combinaison barytique dérivée du produit insoluble, vis à vis du bioxyde de carbone. Divisée dans de l'eau (lavée d'abord trois fois) dans un tube en U, la masse fut traitée six jours (jour et nuit) avec du bioxyde de carbone. La masse fut filtrée, lavée une fois à l'eau, et placée quelque temps entre du papier à filtre, ensuite entre du papier sous un exsiccateur d'abord avec de l'acide sulfurique, et puis avec cet acide et avec du sodium.

0.4025 gr. de matière donnèrent 0.2229 gr. de bioxyde de carbone et 0.0755 gr. d'eau.

Sur 100 p. cela donne:

carbone	15.1
hydrogène	2.1.

L'eau-mère, placée sous un exsiccateur, donna relativement très peu d'un corps peu soluble dans l'eau.

On avait fait cette expérience dans le but de comparer le corps barytique primitif avec celui qui avait été fait avec de l'acide pyruvique et de l'eau de baryte en excès, corps qui serait transformé d'après M. Böttinger par du bioxyde de carbone en une combinaison barytique (très soluble) de l'acide hydruvique. On traitera ce sujet plus tard; il suffira de dire à présent, qu'on n'a pas réussi à réaliser cette transformation.

Produit soluble. On prit la même relation entre ce produit et l'eau de baryte (saturée); aussi la manière d'opérer fut-elle généralement la même. Le chlore du produit soluble se trouve dans l'eau-mère (comme c'est le cas pour le produit insoluble). Le produit se comporte d'ailleurs assez conformément au précédent, sauf le rendement, comme on va le voir.

Quantité du produit soluble.	Rendement.	Calculé sur 0.1 gr. de produit soluble.	Remarques.
0.2 gr.	0.128 gr.	0.064 gr.	On ne lava pas.
0.2 „	0.122 „	0.061 „	
0.4 „	0.202 „	0.050 „	
1.2 „	0.657 „	0.054 „	lavé deux fois.
2.4 „	1.27 „	0.052 „	lavé trois fois.

Le rendement est tellement inférieur à celui du produit insoluble, étant environ la moitié, que ni la teneur en chlore (comme chlorure d'éthyle ou chlorure de sodium) relativement plus grande du produit soluble, ni la solubilité plus grande du composé barytique du produit soluble (voir plus haut), ne saurait l'expliquer, mais seulement une différence en structure de ces deux produits qui, différant à plusieurs égards, avaient aussi montré jusqu'ici beaucoup d'analogie.

Les analyses suivantes furent faites du composé barytique dérivé du produit soluble.

Préparation I. Une quantité de 0.2498 gr. de matière

donna 0.1151 gr. bioxyde de carbone et 0.0549 gr. d'eau. Le précipité avait été lavé une fois sur le filtre, et la masse traitée comme le produit insoluble.

Préparation II. On lava deux fois (voir du reste Prép. I).

0.6528 gr. de matière donnèrent 0.2941 gr. de bioxyde de carbone et 0.1223 gr. d'eau.

Préparation III. On lava trois fois (voir du reste Prép. I).

0.7243 gr. de matière donnèrent 0.3174 gr. de bioxyde de carbone et 0.1067 gr. d'eau.

Calculé sur 100 p., cela répond à:

	I.	II.	III.
carbone	12.6	12.3	11.9
hydrogène	2.4	2.1	1.6.

Appendice. Dans une expérience la quantité de 2,4 gr. de produit soluble donnait un rendement de 0.73 gr. (soit 0.03 gr. sur 0.1 gr. du produit soluble), par conséquent relativement peu. Il y a lieu de supposer, que l'eau de baryte n'était pas saturée (car on travaillait du reste dans les mêmes circonstances, que d'ordinaire), ce qui semble avoir eu de même une influence sur la composition.

0.6822 gr. de matière donnèrent 0.3234 gr. de bioxyde de carbone et 0.1003 gr. d'eau, ou sur 100 p.:

carbone	12.9
hydrogène	1.6.

Remarques concernant les analyses. La teneur en carbone du composé barytique dérivé du produit soluble est sensiblement plus grande que celle du corps analogue du produit insoluble. Ceci n'est pas en contradiction directe avec les données analytiques mentionnées auparavant [1]), car ce n'était qu'une supposi-

1) Voir ce Rec. T. X, p. 174.

tion, que d'admettre, que le chlore fût présent sous forme de C_2H_5Cl; et il se pourrait très bien, que le corps primitif (supposé exempt de chlore) du produit soluble contienne plus de carbone que celui déduit du produit insoluble. Aussi les composés barytiques peuvent-ils être des produits de décomposition des corps primitifs.

Propriétés du corps barytique dérivé du produit insoluble. Après précipitation et décantation du liquide mère, le composé barytique amorphe et plus ou moins volumineux ne se dissout pas facilement dans de l'acide acétique dilué. Séchée, la combinaison se présente comme une masse amorphe incolore, à réaction alcaline, donnant avec de l'acide chlorhydrique et aussi avec de l'acide acétique, quand ils sont dilués, un gaz en petite quantité. Le composé barytique se colore avec le chlorure ferrique en rouge-cerise.

Dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, le corps provoque après quelque temps une réaction avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, avec formation en petite quantité d'un composé cristallisant sous forme d'aiguilles très fines et soyeuses. Celui-ci semble au premier abord être le même que M. E. Fischer [1]) faisait connaître le premier, savoir l'acide phénylhydrazine-pyruvique, appelé à présent acide hydrazonepyruvique (ou acide benzol-α-azopropionique), d'après ce chimiste: $C_6H_5 - Az_2H = C<^{CH_3}_{CO-OH}$, et par conséquent $C_6H_5 - AzH - Az = C<^{CH_3}_{CO-OH}$, dérivé de l'acide pyruvique avec de la phénylhydrazine.

Observons que l'acide pyruvique donne avec de l'eau de baryte en excès un corps qui, d'après M. Böttinger [2]), est

---

1) Ber. 16, p. 2242 (1883); ibid. 17, p. 578 (1884); voir aussi Beilstein, Lehrb. Org. Chem., III, p. 949 (1890).

2) Ann. Ch. Ph. 208, p. 129 (1881).

de l'hydruvate basique de baryte, tandis que M. Finck [1]), qui l'a étudié le premier lui donne la formule du pyruvate basique de baryte, cet acide étant polymérisé. Cette question n'a plus été étudiée après les recherches intéressantes de M. Böttinger. Il y a des chimistes qui mettent un peu en doute le résultat de ce chimiste, comme cela semble être le cas avec M. Beilstein [2]) qui du moins, dans son Traité de Chimie organique, place un point d'interrogation à la suite de la formule de structure de l'acide hydruvique.

On peut se convaincre par une réaction simple, que l'acide pyruvique se transforme en tout cas sous l'influence de la baryte en excès. Car le dit produit basique, dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, ne réagit pas sur le chlorhydrate de phénylhydrazine, comme le fait bien l'acide pyruvique, dans sensiblement les mêmes circonstances, en produisant de l'acide hydrazonepyruvique. Peut-être traitera-t-on ce sujet plus tard en détail.

On pourrait conclure de ce qui précède, que le produit insoluble et l'acide pyruvique ne donnent pas avec de l'eau de baryte de composé identique. Aussi l'hydruvate basique de baryte ne dégage pas de bioxyde de carbone en le traitant avec de l'acide chlorhydrique dilué, ce qui semble bien être le cas avec la combinaison barytique dérivée du produit insoluble (voir plus loin).

Produit insoluble vis à vis du chlorure de baryum. Une quantité de 0.1 gr. du produit insoluble fut dissoute dans 5 gr. d'eau; on y ayouta le jour suivant une solution de chlorure de baryum (10.868 gr. sur 100 gr. d'eau). Il se forma un précipité, soluble dans de l'eau, de sorte que ce dépôt ne saurait être de carbonate de baryum.

Propriétés du corps barytique dérivé

---

1) l. c. p. 122, 182 (1862).

2) Lehrb. Org. Chem. Bd. I, p. 697 (1886).

du produit soluble. Il y a bien quelque analogie avec l'autre composé, mais ils ne sont pas identiques, ce qu'on démontrera encore plus loin. Ce corps aussi se présente, après avoir été séché sous un exsiccateur, comme une masse incolore amorphe à réaction alcaline, et fraîchement précipité, comme un corps assez volumineux. Traité avec du chlorure ferrique, il y a coloration en rouge, mais plutôt virant au brun. Avec de l'acide chlorhydrique dilué, moins de gaz devient libre. En solution avec de l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate de phénylhydrazine donne de même un peu d'une combinaison cristalline qui peut être de l'acide hydrazonepyruvique.

Le produit soluble vis à vis de la phénylhydrazine. A une quantité de 0.5 gr., dissoute dans de l'alcool (12 gr.), on ajouta 0.826 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine; le tout fut placé sous un exsiccateur. Après évaporation, la masse restante fut traitée avec de l'eau; il restait un corps sirupeux qui fut dissous dans de l'alcool; après évaporation de la solution le résidu fut traité avec de l'éther abs.. Il restait après évaporation 0.129 gr. d'une masse sirupeuse qu'on tâchait en vain de faire cristalliser.

Sur une combinaison cristalline dérivée des composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble. L'analyse des composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble n'est pas sans quelque valeur, mais ils sont amorphes, et pour cette raison moins propres à une étude plus intime de la structure. On s'est donc appliqué à les transformer en corps cristallins, quoique ceux-ci fussent peut-être des produits de décomposition des combinaisons primitives.

Combinaison cristalline dérivée du corps barytique du produit soluble. En traitant ce corps, divisé dans de l'eau, avec de l'acide chlorhydrique dilué (contenant 3.62 p. c.), en petit excès, le corps gélatineux se dissout (on travaillait généralement avec le

corps barytique récemment préparé, et lavé), excepté une quantité relativement minime d'une substance cristalline, pouvant cristalliser en forme de sphéroïdes microscopiques, présentant dans la lumière polarisée une figure, ressemblant à une croix.

Le dit corps cristallisé est insoluble dans l'eau, aussi dans l'acide acétique, même concentré, mais soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, propriétés que possède le tartrate de baryte neutre.

Ce corps cristallisé se présente en quantité relativement plus grande en se servant d'acide acétique (au lieu d'acide chlorhydrique), aussi en augmentant graduellement la quantité d'acide jusqu'à une certaine limite, indiquée par la formation d'un corps cristallin. Pour toute sûreté on ajoute alors encore une quantité d'acide acétique, pour n'avoir pas le mélange d'un corps cristallin et d'un corps amorphe, ce dont on peut se convaincre sous le microscope.

La solution, obtenue en dissolvant le produit soluble dans de l'eau (soit 0.1 gr. sur 5 gr. d'eau), et rendue acide par de l'acide acétique, n'est pas précipitée en ajoutant de l'acétate de baryum; et de même la solution primitive (sans addition d'acide acétique). Il semble par conséquent, que le dit corps cristallin doit être considéré comme un produit de décomposition du produit soluble, formé sous l'influence d'eau de baryte en excès.

Le corps cristallin se dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué, une partie seulement se dissolvant assez difficilement. L'eau de baryte précipite un corps d'abord amorphe, mais devenant cristallin (comme c'est le cas avec te tartrate de baryte). Pour éliminer l'eau de baryte prise en excès, on ajoute un peu d'acide acétique dilué jusqu'à réaction acide.

En plaçant la solution dans de l'acide chlorhydrique dilué sous un exsiccateur, il se dépose une quantité restreinte d'une substance cristalline (voir plus haut).

Il est à remarquer, qu'il se forme parfois un peu d'un dépôt cristallin sur les parois de la bouteille, dans laquelle la solution du produit soluble est précipitée par l'eau de baryte; ceci peut arriver quand on laisse séjourner le tout quelques jours avant de filtrer. Ce corps est aussi insoluble dans de l'eau et dans de l'acide acétique dilué.

Combinaison cristalline dérivée du corps barytique du produit insoluble. Délayé dans de l'eau, et traité avec de l'acide chlorhydrique dilué (qu'on ajoute peu à peu), il reste un composé cristallin en petite quantité; celui-ci semble être le même (ayant égard à quelques propriétés), que celui qui est dérivé du corps barytique du produit soluble, la forme cristalline seule (observée avec le microscope) varie sensiblement.

Avec de l'acide acétique on n'obtient pas cette substance cristalline, mais il reste un peu d'une masse gélatineuse. Le produit insoluble offre par conséquent à cet égard nne différence avec le produit soluble qui au contraire donne le maximum du corps cristallisé en traitant le dérivé barytique avec de l'acide acétique (d'abord dilué, puis assez concentré). On rencontre un phénomène analogue en traitant les composés barytiques avec de l'acétate de baryte, comme on va le voir.

La combinaison barytique du produit soluble et du produit insoluble envers l'acétate de baryte. Le composé barytique du produit soluble (fraîchement préparé et lavé, comme à l'ordinaire, et non séché) se dissout d'une façon relativement facile en ajoutant à la masse divisée dans de l'eau une solution d'acétate de baryte (soit 1.854 gr. sur 5 c.c. d'eau, ou plus concentrée), mais un corps cristallin reste indissous, pourtant en quantité inférieure qu'en opérant avec de l'acide acétique.

Le composé barytique du produit insoluble est moins soluble dans une solution d'acétate de ba-

ryte, et laisse indissous un corps gélatineux (mais qui peut donner un corps cristallin en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique).

Ces composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble rappellent un produit que forme l'acide pyruvique avec de l'eau de baryte en excès, mais on démontrera dans un Mémoire suivant, qu'il y a des différences marquantes entre ces corps; on peut déjà dire à présent, que le composé barytique, dérivé de l'acide pyruvique, se dissout entièrement dans de l'acide acétique.

APPENDICE.

Concernant les acides pyruvique et tartrique. Voir auparavant sur l'acide succinylsuccinique (p. 71) et quelques éthylates (p. 58).

Acide pyruvique.

Le travail avec les produits soluble et insoluble (dérivés du disodium-tartrate d'éthyle avec du chlorure d'éthyle) nous mit plusieurs fois en contact avec l'acide pyruvique et quelques-uns de ses dérivés. On fut obligé pour cette raison de préparer ce corps et d'en étudier quelques propriétés.

Préparation. La méthode donnée par M. Erlenmeyer [1]) (une application de celle de M. Redtenbacher pour la préparation de l'acroleïne) fut suivie en principe; on mélangea l'acide tartrique (5 p.) avec du bisulfate de potassium (10 p.) récemment fondu.

Le liquide distillé fut fractionné quelquefois, pas toujours.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 14, p. 320.

Une distillation du dit mélange dans le vide partiel n'augmente pas le rendement.

Pyruvate de cuivre. BERZÉLIUS [1]) l'obtenait en traitant l'acide pyruvique avec du carbonate de cuivre, ou en précipitant une solution de pyruvate de sodium avec du sulfate cuivrique (en y plaçant un cristal de ce dernier sel). La première méthode fait naître un précipité poudreux de couleur vert-léger (seladongrün), la seconde méthode donne, d'après ce chimiste illustre, un corps presque blanc qui, placé sous un exsiccateur, finit par devenir bleu léger.

On a précipité, soit le produit brut de la distillation sèche, soit le produit fractionné, en solution aqueuse avec une telle solution d'acétate de cuivre. Généralement la masse doit séjourner quelque temps pour que la réaction commence, ce qui dépend surtout de la concentration relative des corps présents. Le sel du pyruvate de cuivre qui se dépose est presque blanc. On se laissait guider par la supposition, que l'acide pyruvique $CH_3 . CO . CO . OH$ serait probablement un acide plus fort que l'acide acétique $CH_3 . CO . OH$. Du reste M. MOLDENHAUER [2]) s'était déjà servi de l'acétate de plomb pour précipiter l'acide pyruvique, obtenu de l'acide glycérique.

Analyses. Ce qui passait du produit brut (de la distillation sèche) entre 170°—180° fut dissous dans de l'eau et précipité en deux parties (I et II); le précipité fut lavé avec de l'eau, jusqu'à ce que la réaction de l'eau de lavage avec le ferrocyanure de potassium ne changeât plus en intensité.

I. 0.6136 gr. de matière donnèrent par calcination 0.1903 gr. d'oxyde cuivrique, correspondant à 0.15192 gr. de cuivre.

II. 0.624 gr. donnèrent 0.1938 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.15471 gr. de cuivre (dosage de M. L. E. O. DE VISSER).

---

1) Ann. Phys. u. Chem. Bd. 36, p. 24 (1835).

2) Ann. Ch. Ph. 131, p. 338.

III. Le produit obtenu de 160 gr. d'acide tartrique et de 2×160 gr. de bi-sulfate de potassium, soit 73 gr., fut dissous dans 700 gr. d'eau et précipité avec 651 gr. d'une solution de 5 gr. sur 100 gr. d'eau; 20.8 gr. de pyruvate de cuivre seulement se déposèrent.

1.1224 gr. donnèrent après calcination 0.3467 gr. d'oxyde cuivrique, contenant 0.27677 gr. de cuivre (M. L. E. O. DE VISSER).

0.918 gr. donnèrent 0.9476 gr. de bioxyde de carbone et 0.2739 gr. d'eau (M. L. E. O. DE VISSER).

0.5918 gr. donnèrent 0.6078 gr. de bioxyde de carbone et 0.1824 gr. d'eau.

Calculé sur 100 p., et dans l'ordre suivi, on obtient:

	I	II		III	
carbone	—	—	—	28.1	28.0
hydrogène	—	—	—	3,3	3.4
cuivre	24.8	24.8	24.7	—	—.

La formule de BERZÉLIUS $(C_3H_3O_3)_2Cu + H_2O$ (le corps ayant séjourné sous un exsiccateur) exige ($C = 11.97$; $O = 15.96$; $Cu = 63.18$):

carbone	28.2
hydrogène	3.1
cuivre	24.8.

Les données numériques précises de I et II sont:

I 24.76 II 24.79, la théorie exigeant 24.80.

La couleur du pyruvate de cuivre ainsi préparé est sensiblement blanche, virant très peu au bleu; cette dernière couleur gagne en intensité sous un exsiccateur (BERZÉLIUS), tandis qu'elle passe de nouveau au blanc sous l'influence de l'eau. Observé sous le microscope, le corps se fait connaître comme étant cristallin, et cristallisé sous forme d'aiguilles biréfringentes (B. l'a decrit comme étant amorphe).

Le pyruvate de cuivre est très peu soluble dans de l'acide acétique dilué et dans une solution de chlorure cuivrique, mais en agitant il peut se dissoudre dans une solution

d'acétate de cuivre; après quelque temps une nouvelle combinaison se dépose, se formant aussi quand on. laisse séjourner du pyruvate de cuivre avec une solution d'acétate de cuivre. Cette combinaison peut être un sel double

En ajoutant à du pyruvate de cuivre, délayé dans de l'eau, de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout soit dissous, et ensuite de l'acétate de cuivre, en ayant soin d'éviter d'abord un excès, un corps sensiblement blanc (du pyruvate de cuivre) commence à se déposer; celui-ci se transforme dans la combinaison mentionnée en haut, quand l'acétate de cuivre est ajouté en excès.

Délayé dans de l'eau, le pyruvate de cuivre se dissout en ajoutant du carbonate de baryte; cette solution peut faire naître un dépôt d'une combinaison (pas encore étudiée non plus); comme on le trouvait, on obtient de même une solution en ajoutant de l'eau de baryte au pyruvate de cuivre, divisé dans de l'eau (un excès forme directement un dépôt).

Le ferrocyanure de potassium donne avec le pyruvate de cuivre, délayé dans de l'eau, du ferrocyanure de cuivre; il se formera peut-être du pyruvate de potassium, et avec le ferrocyanure de baryum peut-être du pyruvate de baryte, ce qui est encore à poursuivre. Jusqu'à présent, il ne semble pas exister d'autre moyen pour transformer le pyruvate de cuivre en un autre sel de cet acide, le traitement p. e. avec de l'acide sulfurique dilué n'aboutissant pas non plus à un bon résultat.

L'acide pyruvique vis à vis de l'eau de baryte en excès (voir p. 81 et 82). Les analyses suivantes ont été faites de la combinaison basique que donne l'acide pyruvique avec de l'eau de baryte en excès, réaction déjà étudiée premièrement par M. Finck [1]), et après par M. Böttinger [2]). On travaillait avec de l'acide pyruvique

---

1) Ann. Ch. Ph. 123, p. 183.

2) Ann. Ch. Ph. 208, p. 131. Ber. Chem. Ges. 5, p. 956.

préparé soi-même, et avec un produit de la fabrique chimique de M. Trommsdorff (indiqué par T.).

Préparation I. 0.3273 gr. de matière (lavée seulement une fois et préparée avec ce qui passait entre 180°—200° du produit brut de la distillation sèche; voir antérieurement) donnèrent 0.2059 gr. de bioxyde de carbone et 0.0953 gr. d'eau.

Préparation II. 0.9413 gr. de matière (T.) donnèrent 0.6184 gr. de bioxyde de carbone et 0.2169 gr. d'eau. Il fut lavé trois fois.

Préparation III. 1.1014 gr. (T.) donnèrent 0.6814 gr. de bioxyde de carbone et 0.2708 gr. d'eau. La combinaison barytique ne fut pas lavée.

Préparation IV. 0.9568 gr. donnèrent 0.616 gr. de carbonate de baryum, contenant 0.4285 gr. de baryum (M. L. E. O. de Visser). La combinaison fut préparée avec ce qui passait entre 140°—160° (pour ainsi dire, incolore). Elle fut lavée trois fois.

Comme dans les expériences précédentes, la matière fut placée (après un séchage préliminaire entre du papier à filtre) sous un exsiccateur (avec de l'acide sulfurique et un creuset avec du sodium).

Calculé sur 100 p. cela donne:

	I	II	III	IV
carbone	17.1	17.9	16.9	—
hydrogène	3.2	2.6	2.7	—
baryum	—	—	—	44.8.

MM. Finck et Böttinger croyaient pouvoir conclure de leurs résultats d'analyse, que la quantité d'eau employée exerce une influence notable quant à la composition. Cela se peut bien. En tout cas elle exerce une influence notable sur le rendement, comme on va le voir. On partait de 1 gr. d'acide pyruvique (T.) sur 50 gr. d'eau, en le précipitant avec 100 gr. d'eau de baryte saturée (voir les prép. II et III).

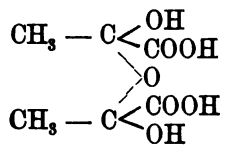
	Quantité d'acide pyruvique employée.	Rendement.	Calculé sur 1 gr.	
Prép. II	2.4 gr.	1.009 gr.	0.41	lavé trois fois
„ III	2.4 „	2.204 „	0.91	non lavé.

D'après M. Finck [1]) le composé serait un sel barytique basique de l'acide pyruvique avec une molécule triplée (par conséquent polymérisée), mais d'après M. Böttinger [2]) ce corps serait un sel basique d'un acide nouveau, nommé par lui acide hydruvique, et formé ainsi:

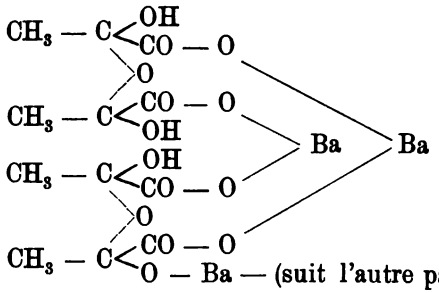
$$2\,\underbrace{C_3H_4O_3}_{\text{acide pyruvique.}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{10}O_7}_{\text{acide hydruvique.}}$$

Il est à remarquer, que M. Finck faisait l'analyse élémentaire avec de l'oxyde cuivrique, et qu'il trouva la teneur en hydrogène inférieure à ce qu'exige la formule donnée par lui, savoir $C_9H_{10}Ba_2O_{10} = C_9H_8Ba_2O_9 + H_2O$, et que M. Böttinger dosa seulement le baryum.

L'acide hydruvique aurait pour structure:



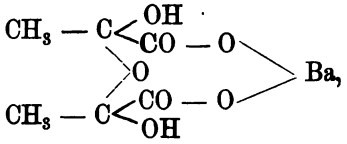
et le composé de baryum basique aurait pour formule:



une fois).

M. Böttinger croit avoir préparé le sel barytique neutre de cet acide:

1) l. c. 2) l. c.



en traitant le composé basique, délayé dans de l'eau, avec du bioxyde de carbone. Ce sel neutre étant suivant l'auteur assez soluble dans de l'eau, il doit par conséquent rester un résidu de carbonate de baryte. Comme on le verra tout de suite, cette transformation ne nous a pas réussi. L'expérience fut répétée dans les circonstances suivantes.

I. De l'acide pyruvique (T.) fut précipité avec de l'eau de baryte en excès, il fut lavé (trois fois), le composé barytique basique fut mis dans un tube en U avec de l'eau, et traité 4 jours (jour et nuit) avec du bioxyde de carbone, en y faisant passer un courant de ce gaz. Ce qui restait non dissous, fut lavé (une fois), mis entre du papier à filtre, placé ensuite sous un exsiccateur (contenant de l'acide sulfurique et du sodium), et analysé.

0.3138 gr. de matière donnèrent 0.221 gr. de bioxyde de carbone et 0.0933 gr. d'eau.

II. De l'acide pyruvique, préparé soi-même (produit fractionné 130°—160°) fut traité de la même manière, seulement avec cette différence, que le courant de gaz y passait durant 14 jours (jour et nuit).

0.8337 gr. de matière donnèrent 0.5964 gr. de bioxyde de carbone et 0.2021 gr. d'eau.

Calculé sur 100 p. ces résultats répondent à:

	I	II
carbone	19.2	19.5
hydrogène	3.3	2.7.

Observons, que ce produit devrait être du carbonate de baryte suivant la méthode de préparation de l'acide hydruvique, donnée plus haut. La teneur en carbone est,

1) l. c.

comme on voit, environ celle qui a été trouvée par M. Finck pour la combinaison barytique basique, ce chimiste ayant trouvé un peu plus de carbone (mais moins d'hydrogène) que nous (voir p. 90). Ce qui entrait en solution était peu, et ne valait pas d'étude. M. Böttinger travaillait probablement dans d'autres circonstances. Mais il est à observer, que quelques propriétés du composé barytique basique ne correspondent pas à quelques données de MM. Finck et Böttinger. M. Finck [1]) dit p. e., que ce composé se dépose de nouveau à l'état cristallin de sa solution dans de l'acide acétique, ce qu'on n'a pas observé (le composé primitif était amorphe). Le corps serait aussi facilement soluble dans cet acide, même dilué, d'après M. Böttinger [2]). On trouvait au contraire, que l'acide acétique dilué le dissout difficilement, et il faut beaucoup d'un acide concentré pour le dissoudre. Même avec de l'acide chlorhydrique dilué il faut un surplus relativement grand, pour que toute la masse entre en dissolution. On travaillait avec le composé barytique basique récemment précipité (donc non séché).

Il ne suit pas de ce qui précède, que l'acide pyruvique ne serait pas transformé par du baryte en excès. Aussi l'expérience suivante prouve-t-elle bien le contraire. Car ce composé barytique et basique, dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, ne réagit pas avec du chlorhydrate de phénylhydrazine, dans sensiblement les mêmes circonstances dans lesquelles l'acide pyruvique le fait bien (voir p. 81).

On poursuit ces recherches.

Tartrate de baryte neutre [3]). Récemment précipité, p. e. avec de l'eau de baryte, ce corps à l'état amorphe se dissout dans de l'acétate de baryte et du chlorure de baryum, pour se déposer après quel-

1) l. c.

2) l. c. Ber. V, p. 956.

3) Voir p. e. Dict. Würtz art. „acides tartriques" p. 212; Handb. Org. Chem. Beilstein, I, p. 793 (1893).

que temps, à l'état cristallin, avec une vitesse qui semble dépendre du sel employé et de la concentration (à une température donnée). C'est surtout avec le chlorure de baryum, que la transformation exige relativement beaucoup de temps, et le corps cristallisé peut adhérer fortement aux parois du vase. La formation de sel double n'a pas été observée.

Le tartrate de baryte est presque insoluble dans l'acide acétique dilué et même concentré.

Formation du tartrate neutre d'éthyle sans acide inorganique. On voulait savoir, si l'acide tartrique, traité à plusieurs reprises avec de l'alcool abs. ordinaire (le tout étant placé sous un exsiccateur avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le poids fût constant), pourrait donner du tartrate d'éthyle neutre.

Dans trois expériences on partait de 100 gr. d'acide tartrique dissous dans de l'alcool.

Le poids était constant après 9 mois, et pour la première fois environ:

I.	II.	III.
127 gr.	123 gr.	126 gr.

Traité de nouveau avec de l'alcool etc., le poids était après 22 mois environ de:

127 gr.	124 gr.	127 gr.

Le sel acide exige 118 gr. et le composé neutre environ 137 gr.; la moyenne étant $118 + 137 = 255$ et $\frac{255}{2} = 127$ gr. environ. L'ester neutre s'en laisse distiller dans le vide partiel (100 p. donnent environ 30 p.), mais pour une transformation plus complète, il faudrait apporter encore une modification dans la préparation (prendre de l'alcool pur, après le premier traitement avec de l'alcool ordinaire, serait trop expensif, mais de la chaux vive au lieu de l'acide sulfurique pourrait y remédier peut-être, du moins en partie).

RÉSULTATS.

En résumant ce qui se trouve exposé dans ce Mémoire, surtout en ce qui concerne les expériences exécutées et les données analytiques (faisant corps avec les trois Mémoires antérieurs), les principaux résultats de l'étude poursuivie de la réaction du chlorure d'éthyle sur le disodium-tartrate d'éthyle peuvent être exprimés de la manière suivante.

1. Qu'il soit permis de rappeler encore une fois la propriété du disodium-tartrate d'éthyle, non seulement de se combiner avec de l'alcool (ce qui est analogue avec la propriété de l'éthylate de soude de former une combinaison avec l'alcool), mais surtout la propriété que possède probablement ce tartrate (exempt d'alcool) de se combiner p. e. avec du chlorure d'éthyle [1]), fait plus ou moins analogue à ce que M. Nef [2]) a annoncé récemment, p. e. pour le chlorure de benzyle vis à vis du sodium-acétylacétate d'éthyle.

2. Quantité d'analyses furent encore faites de la combinaison cuivrique cristallisée, déduite du produit soluble (en mélangeant ce dernier corps avec du chlorure cuivrique, tous deux en solution alcoolique, et en versant ce mélange dans de l'eau). Les données analytiques [3]) conduisent encore à la formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$. Ce corps est très peu soluble dans de l'eau et du chlorure d'éthyle, au contraire soluble dans de l'alcool et de l'éther abs.. Il ne semble pas contenir d'eau de cristallisation, cette question est traitée amplement; aussi celle du point de fusion, coïncidant avec la température de décomposition. Il fut constaté, que l'influence de l'air atmosphérique est à éliminer (une méthode donnée pour ce but, est peut-

1) Voir ce Recueil T. 9, p. 273, 274 (1890).

2) Ann. Ch. Ph. 266, p. 52—138; en Extrait Ber. 25, p. 18.

3) Voir ce Mémoire, p. 51.

être à utiliser dans d'autres cas analogues). On détermina la température de fusion fictive d'après la méthode ordinaire avec un tube effilé, mais en se servant d'un bain, muni d'un régulateur sensible, en élevant graduellement la température. La manière dont dépend aussi pour ce corps, comme pour bien d'autres substances, la température de fusion fictive du temps employé, fera le sujet d'une communication spéciale.

3. La combinaison cuivrique cristallisée, décomposée en solution alcoolique avec une solution alcoolique d'hydrogène sulfuré en petit excès, donne, après filtration et évaporisation, un corps sirupeux dont des analyses furent faites [1]). Ce corps est peu soluble dans de l'eau, la solution étant colorée en rouge-cerise par du chlorure ferrique; elle est précipitée par de l'eau de baryte, et donne une combinaison cristalline avec de la phénylhydrazine.

Les données analytiques répondent plutôt à la formule $C_{16}H_{26}O_{11} - H_2O$, qu'à $C_{16}H_{26}O_{11}$.

4. Une étude fut faite de la réaction de l'éthylate de sodium et de la soude caustique [2]) sur la combinaison cuivrique cristallisée. On y reviendra probablement dans un Mémoire ultérieur.

La combinaison cuivrique cristallisée, dissoute dans de l'acide chlorhydrique dilué, donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine un corps huileux [3]).

5. Les tentatives faites pour obtenir avec le produit insoluble une combinaison cuivrique cristallisée n'ont pas donné de résultat [4]).

6. Dans le but de démontrer d'une façon décisive, mais plutôt indirecte, la transformation du disodium-tartrate d'éthyle dissous dans du chlorure d'éthyle, on versa cette solution, préparée fraîchement, dans de l'éther abs.. On trouva,

---

1) l. c. p. 56.
2) l. c. p. 60, 63.
3) l. c. p. 65.
4) l. c. p. 66.

que la transformation est dans ces circonstances probablement partielle [1]).

7. Le racémate d'éthyle se laisse transformer en disodium-racémate d'éthyle, comme le tartrate d'éthyle en disodium-tartrate d'éthyle (dextrogyre). Le racémate se comporte d'ailleurs envers le chlorure d'éthyle d'une façon analogue au disodium-tartrate d'éthyle, en donnant un produit soluble et un produit insoluble; le produit soluble donne avec du chlorure cuivrique une combinaison cuivrique cristallisée, ayant la même composition que celle qui est dérivée du disodium-tartrate d'éthyle, et montrant en général les mêmes propriétés.

Il en suit, que les acides tartrique dextrogyre et lévogyre, dans ces circonstances de formation et de transformation, se comportent d'une manière tout-à-fait analogue [2]).

8. On a fait une étude provisoire des combinaisons barytiques [3]), dérivées des produits soluble et insoluble. Etant amorphes, on a tâché d'en dériver des combinaisons cristallines, ce qui a réussi, surtout pour le composé dérivé du produit soluble, surtout en le traitant avec de l'acide acétique, et encore avec de l'acétate de baryte. On ne peut pas encore se prononcer sur la nature de ces corps qui demandent une étude spéciale.

L'étude poursuivie des produits soluble et insoluble rend probable, que le disodium-tartrate d'éthyle est transformé, sous l'influence du chlorure d'éthyle, en un corps appartenant au type de l'acide tartryltartrique. De nouvelles expériences seules peuvent lever les derniers doutes.

---

1) l. c. p. 68.
2) l. c. p. 69.
3) l. c. p. 76.

APPENDICE.

Pour l'étude du sujet en question on a dû se procurer quelques autres combinaisons et en étudier quelques réactions; le résumé de cette étude est donné ci-dessous.

1. L'éthylate de cuivre[1]) se laisse préparer avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium et du chlorure cuivrique anhydre. Il se présente dans ces circonstances comme un corps gélatineux de couleur bleu d'indigo. C'est seulement avec de l'alcool pur, que cette combinaison se forme; l'alcool abs. ordinaire ne donna qu'un produit d'une couleur douteuse, n'étant pas même stable.

2. Une solution alcoolique de disodium-tartrate d'éthyle donne avec une solution alcoolique de chlorure cuivrique $CuCl_2 + H_2O$ une solution d'une belle couleur bleue. Avec du chlorure ferrique anhydre Fe_2Cl_6 il ne se forme pas non plus de dépôt d'un composé ferrique (la couleur était environ celle de l'hydroxyde ferrique) [2]). C'est donc à présent plutôt un fait qu'une supposition que d'admettre, que dans la liqueur cupri-potassique le cuivre se trouve dans la partie alcoolique de la molécule de l'acide tartrique.

3. Pyruvate de cuivre. On a trouvé la composition de ce sel conforme à la formule $(C_3H_3O_3)_2Cu + H_2O$, donnée par Berzélius. Ce corps n'est pourtant pas amorphe, mais cristallin [3]). Il se laisse facilement préparer en traitant la solution aqueuse du produit, même brut, de la distillation sèche de l'acide tartrique (mélangé avec du bisulfate de potasse) avec de l'acétate cuivrique.

En l'agitant, ce sel se dissout dans une solution aqueuse d'acétate cuivrique; mais après il dépose une combinaison cristalline, qui pourrait être un sel double de pyruvate et d'acétate cuivriques.

---

1) Voir ce Mémoire p. 62.

2) l. c. p. 58.

3) l. c. p. 87.

Ce qui est assez remarquable, c'est que le pyruvate de cuivre, délayé dans de l'eau, donne avec du carbonate de baryte d'abord un composé soluble, qui pourtant se transforme graduellement en un corps insoluble [1]).

Acide hydruvique. Il se forme d'après M. Böttinger un sel neutre de cet acide, en traitant le sel basique de baryte (formé par l'acide pyruvique avec du baryte en excès) avec du bioxyde de carbone [2]). On n'a pas réussi à réaliser cette transformation; M. Böttinger doit avoir travaillé dans d'autres circonstances. Il est en tout cas à relever, que notre connaissance de cet acide est basée sur ce mode de préparation. On a démontré pourtant, que l'acide pyruvique se transforme sous l'influence de la baryte en excès.

4. Tartrate de baryte; l'acide tartrique vis à vis de l'alcool. Quelques observations sont faites quant à la solubilité du composé amorphe, et sa transformation en dérivé cristallin.

On a tâché, avec quelque succès, de transformer, à la température ordinaire, l'acide tartrique en éther neutre, en traitant l'acide tartrique avec de l'alcool abs. ordinaire, sans se servir d'un acide inorganique, le tout étant placé sous un exsiccateur [3]).

5. Acide succinyl succinique. Une étude comparative fut faite des éthers éthyliques des acides tartrique et succinique, en réaction avec l'éthylate de sodium en présence d'alcool, dans le vide partiel d'hydrogène. On trouva, qu'il semble bien se former du monosodium-succinate d'éthyle, mais que la tendance à former une chaîne fermée du sodium-succinyl-succinate d'éthyle est tellement grande, que l'alcool (qui est probablement combiné avec le dit succinate formé d'abord) ne peut pas être éliminé [4]). La formation du sodium-succinyl

1) l. c. p. 89.
2) l. c. p. 92.
3) l. c. p. 93.
4) l. c. p. 71.

succinate d'éthyle s'annonce d'une façon très nette par la formation, ça et là dans la masse (devenue gélatineuse), de parties colorées en fleur de pêcher.

Dans un travail ultérieur on donnera les résultats des analyses des combinaisons barytiques cristallisées déduites des produits soluble et insoluble, et la suite des recherches sur l'acide hydruvique.

Utrecht, 18 avril 1893.

Expériences avec le Manocryomètre,

PAR M. L. E. O. DE VISSER.

PRÉLIMINAIRES.

En même temps qu'un corps passe de l'état solide à l'état liquide, on peut observer deux phénomènes principaux.

Premièrement, la température reste constante pendant la durée de la fusion.

Ensuite, chaque corps possède une température particulière dite de fusion. La température de fusion de la glace sert à définir le zéro de l'échelle centigrade.

En second lieu, la fusion est accompagnée d'un changement de volume.

Les mêmes phénomènes se présentent lorsqu'un corps passe de l'état liquide à l'état gazeux.

La température d'ébullition de l'eau sert de même à définir le point 100 de l'échelle centigrade.

La vaporisation est influencée par la pression; c'est ce qu'on avait déjà observé de bonne heure.

Mais personne ne songeait à l'influence que la pression extérieure pouvait exercer sur le phénomène de la fusion, avant qu'il fût question de Thermodynamique.

La théorie indique un fait nouveau que l'expérience seule aurait difficilement reconnue.

M. James Thomson, en l'année 1851, annonça comme conséquence des principes du théorème de Carnot la possibilité d'abaisser la température de fusion de la glace par un accroissement de pression.

On peut exprimer les déductions de M. James Thomson par la formule suivante:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333$$

$\frac{dT}{dp}$, désignant la variation du point de fusion pour une augmentation de pression $= dp$;

T, le point de fusion en échelle absolue;

σ, le volume, en mètres cubes, occupé par un K.G. du corps considéré, à l'état liquide;

τ, le volume, en mètres cubes, occupé par un K.G. du corps considéré, à l'état solide;

E, l'équivalent mécanique de la chaleur;

r, la chaleur de fusion.

M. E. Clapeyron avait déjà déduit dans son célèbre: „Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur" (1834):

$$\frac{dT}{dp} = C \frac{dv}{dq}$$

dv, désignant la variation de volume;

dq, la quantité de chaleur, mise en jeu dans un cycle arbitraire, mais réversible.

C est une fonction de T. Cette fonction est restée inconnue à Clapeyron, quoiqu'il en ait calculé la valeur suivant plusieurs méthodes. M. H. Helmholtz (1847), en adoptant une formule de Holtzmann, a le premier déduit la valeur de C exprimée en T et en E.

En considérant que M. Clapeyron a donné les idées principales de la formule qui indique la relation entre le point de fusion et la pression, et que M. Thomson l'a développée

très-probablement indépendamment de CLAPEYRON, il me semble que la dite formule devrait être nommée justement formule de CLAPEYRON—THOMSON.

Plusieurs fois on a déjà essayé de la vérifier expérimentalement; mais en admettant que les résultats qualitatifs soient assez satisfaisants, la concordance quantitative laisse beaucoup encore à désirer. Même dans les quelques cas où la concordance avec la théorie est presque quantitative, on a des preuves à l'appui de l'assertion que cette concordance a été obtenue par hasard.

Ce mémoire comprend les expériences que l'auteur a faites dans le but de vérifier quantitativement, aussi exactement que possible, la susdite formule. Pour cela il a eu recours à un nouvel appareil qu'il a nommé: „Manocryomètre", à cause de l'équilibre qui s'y établit entre la pression et le point de fusion; cet appareil lui a permis la détermination directe de la constante $\frac{dT}{dp}$.

Ensuite, en s'écartant des méthodes usuelles, il a déterminé le quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ comme tel, en se servant d'un appareil auquel s'appliquerait le mieux le nom de: „Calorimètre à acide acétique", en vertu de son analogie avec celui de BUNSEN. En principe, ce n'est autre chose que le calorimètre à glace, où l'on a remplacé la glace et l'eau par de l'acide acétique solide et liquide.

Ces deux appareils, ainsi que les grands progrès de la thermométrie de précision, mirent l'auteur en état de surmonter les graves difficultés pratiques que présentent les déterminations si délicates des constantes en question.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma gratitude à M. le Dr. E. MULDER, professeur à l'Université d'Utrecht, qui m'a mis en état d'achever mes expériences dans son laboratoire.

Revue Historique.

C'est à W. Thomson, Bunsen, Hopkins, Mousson, Dewar, Battelli, Goossens, Amagat et Damien, que nous devons des recherches sur la variation du point de fusion par une variation de pression.

Il est clair qu'il suffira ici de faire mention des recherches qui permettent une comparaison des résultats obtenus avec les calculs de la théorie.

Dans cette catégorie se rangent les expériences de Thomson, Goossens et Dewar avec la glace, celles de Battelli avec la paraffine, le blanc de baleine, la naphtaline, la nitronaphtaline, la paratoluidine, la diphenylamine et la naphtylamine.

Cependant il semble utile de mentionner aussi les expériences intéressantes de Bunsen et de Damien; celles-là à cause de la méthode originelle suivie; celles-ci à cause d'un phénomène singulier que ce savant a fait connaître.

Un an après la publication des idées de M. James Thomson (2 Janvier 1849) sous le titre: „Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing-point of water" [1]), son frère William Thomson [2]) donna ses résultats expérimentaux sur ce sujet.

Le tableau suivant nous permet de comparer l'expérience à la théorie:

Acroissement de la pression.	Abaissement du point de fusion, observé.	Abaissement du point de fusion, calculé.
8.1 atm.	0.0589 C°	0.0607 C°.
16.8 „	0.1289 „	0.1260 „

1) Transactions of the R. S. of Edinburgh. Vol. XVI, p. 575.

2) „The effect of pressure in lowering the freezing-point of water experimentally demonstrated." Proceedings of the R. S. of Edinburgh Vol. II. p. 267.

Les valeurs calculées sont déduites par M. Thomson. En répétant le calcul avec l'emploi des données les plus précises que possible, on trouve, en substituant dans la formule:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333$$

T par 273.045 [1]),

$\sigma - \tau$ „ 0.00009070 [2])

E „ 425.5 [3])

r „ 80.025 (selon M. Bunsen),

pour dp = 1 atm. $\frac{dT}{dp} = 0.007515$ C°, valeur qui ne diffère que de 0.28 % de la valeur moyenne 0.007494 C°, trouvée par M. Thomson.

Je suís loin de méconnaître le mérite des travaux de M. Thomson mais, a juste titre, il faut s'étonner que jusqu'ici on ait attaché plus d'importance aux résultats quantitatifs que l'auteur lui-même.

Pour démontrer ceci, il me semble utile de citer, de son mémoire, ce qui suit:

„It was, I confess, with some surprise, that, after having completed the observations under an impression that they presented great discrepancies from the theoretical expectations, I found the numbers I had noted down indicated in reality an agreement so remarkably close, that I could not but attribute it in some degree to chance, when I reflected on the very rude manner in which the quantitative parts of the experiment (especially the measurement of the pressure and the evaluation of the division of the etherthermometer) had been conducted. I hope, before long, to have a thermometer constructed, which shall be at least three times

---

1) Guillaume: „Traité pratique de la thermométrie de précision," p. 256.

2) Bunsen: Pogg. Ann. Bd. CXLI, p. 5.

3) Wüllner: „Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. III. p. 402, 403, 480 et 481.

as sensitive as the etherthermometer I have used hitherto; and I expect with it to be able to perceive the effect of increasing or diminishing the pressure by less than an atmosphere, in lowering or elevating the freezing-point of water.

If a convenient minimum thermometer could be constructed, the effects of very great pressures might easily be tested by hermetically sealing the thermometer in a strong glass, or in a metal tube, and putting it into a mixture of ice and water, in a strong metal vessel, in which an enormous pressure might be produced by the forcing pump of a Bramah's press."

Je puis encore ajouter que probablement le manomètre était plongé dans l'eau, opinion qui est encore mieux justifiée par les mots: „especially the measurement of the pressure."

Il résulte de ce qui vient d'être cité, que M. Thomson lui-même ne se fie pas aux résultats de ses propres expériences, et on peut en déduire facilement, qu'il ne les considérait que comme des expériences préliminaires. La communication des expériences qu'il se proposait de faire plus tard à ce sujet ne parut point, que je sache.

Il ne nous reste donc, qu'à attribuer l'accord surprenant des résultats expérimentaux de M. Thomson avec les valeurs déduites de la théorie, à la suppression mutuelle des erreurs d'observation.

Quoiqu'il en soit, l'oeuvre de M. Thomson ne cessera pas de mériter l'admiration la plus profonde, parce qu'il nous a fait entrer dans un nouveau domaine de recherche scientifique.

C'était M. Bunsen qui, d'un tout autre point de vue et ignorant évidemment l'oeuvre de M. Thomson, a fait des expériences sur ce même sujet, qu'il décrivit dans un mémoire intitulé: „Ueber den Einfluss des Drucks auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine" [1]).

---

1) Pogg. Ann. Bd. 81, p. 562 (1850).

L'appareil, bien connu, était d'une construction aussi simple qu'ingénieuse: Un tube de verre recourbé et scellé renferme du mercure dans sa partie moyenne. La branche courte renferme le corps solide soumis à l'observation. La branche longue et étroite renferme de l'air qui sert à mesurer la pression supportée par le corps solide pendant la fusion. Le tube de verre est plongé dans un bain dont on élève la température. On mesure la température de fusion; la pression est mesurée par le volume de l'air.

M. Bunsen a observé l'influence de la pression sur la température de fusion du blanc de baleine et de la paraffine qui augmentent de volume par la fusion. La variation qu'éprouve le point de fusion de ces deux substances, par suite d'un accroissement de pression, a lieu dans le sens que la théorie faisait prévoir. Voici les résultats trouvés par M. Bunsen:

Blanc de baleine.

Pression en atm.	Point de solidification.	$\frac{dT}{dp}$
1	47.7 C°.	
		0.0214 C°.
29	48.3 „	
		0.0209 „
96	49.7 „	
		0.0178 „
141	50.5 „	
		0.0267 „
156	50.9 „	

Paraffine.

Pression en atm.	Point de solidification.	$\frac{dT}{dp}$
1	46.3 C°.	
		0.0309 C°.
85	48.9 „	
		0.0667 „
100	49.9 „	

Les valeurs discontinues de $\frac{dT}{dp}$ nous font voir, que la

méthode suivie n'est pas capable de donner des résultats quantitatifs. Il n'y a pas de doute, qu'en appliquant cette méthode on pourrait se procurer de meilleurs résultats, si la surfusion de la substance était évitée.

Pour mesurer l'abaissement du point de fusion de la glace par la pression, M. DEWAR [1]) a fait usage de la pile électrothermique; la pression désirée s'établit au moyen d'une pompe à refouler de M. CAILLETET.

Pour des augmentations successives de 25 atm. il résultait des abaissements de 0.150; 0.170; 0.179; 0.161; 0.179; 0.196; 0.188; 0.196; 0.161; 0.179; 0.179 centigrades; donc une moyenne de 0.176 C°. pour 25 atm., ou de 0.00704 C°. par atm. Cette valeur s'écarte de 6.3 °/₀ de la valeur calculée: 0.007515 C°. Les différences atteignent une valeur maximum de 13 °/₀ de la valeur moyenne.

Mais il ne faut pas perdre de vue que M. DEWAR n'avait pour but que de construire un manomètre de sensibilité égale, même à des pressions élevées; et peut-être c'est ainsi que la question est tranchée d'une façon complète.

Les expériences de M. BATTELLI [2]) concernent les corps suivants: la paraffine, le blanc de baleine, la naphtaline, la nitronaphtaline, la paratoluidine, la diphénylamine, la naphtylamine, l'alliage de Lipowitz et celui de Wood.

L'appareil qui a servi à ces déterminations repose sur les mêmes principes que celui de M. THOMSON; comme chez celui-ci la pression était la variable indépendante. Voici les résultats:

---

1) Proceedings of the R. S. of London. Vol. XXX, p. 533 (1880).

2) Atti del R. Instituto Veneti (3) 3. (1886).

Corps soumis à l'observation.	Augmentation de la temp. de fusion en C°.		Différences en centièmes des valeurs calculées.
	Observée.	Calculée.	
Paraffine	0.240	0.224	+ 7.1 %
	0.360	0.336	+ 7.1
Blanc de baleine. . .	0.150	0.164	— 8.5
	0.220	0.246	— 10.5
Naphtaline	0.282	0.280	+ 0.7
	0.423	0.405	+ 4.4
Nitronaphtaline . . .	0.180	0.1962	— 8.2
	0.300	0.2943	+ 1.9
Paratoluidine.	0.100	0.1018	— 1.8
	0.140	0.1527	— 8.4
	0.180	0.1908	— 5.6
Diphénylamine. . . .	0.180	0.1845	— 2.4
	0.260	0.277	— 6.1
Naphtylamine	0.105	0.130	— 19.2
	0.180	0.195	— 7.7
	0.220	0.244	— 9.8
Alliage de Lipowitz.	0.085	0.0707	+ 20.2
„ de Wood . .	0.053	0.047	+ 12.8

Les résultats ne sont pas très satisfaisants.

L'écart des observations semble trop grand pour en chercher la cause dans la méthode suivie. Il est probable que la précision des déterminations a échoué sur l'impureté de quelques-uns des corps soumis à l'observation.

C'est ce que M. Eykman [1]) a déjà présumé pour la diphénylamine et la naphtylamine. D'accord avec cette supposition on trouve des écarts anormaux pour la paraffine, le blanc de baleine, l'alliage de Lipowitz et celui de Wood qui ne sont pas des corps chimiques.

On ne peut donc attribuer aux expériences de M. Battelli la précision suffisante pour pouvoir en déduire l'exactitude de la formule Clapeyron-Thomson.

---

1) Zeitschrift für Phys. Chem. III, p. 208.

En suivant les expériences de ce genre dans leur suite historique, il faut mentionner maintenant celles de M. Goossens [1]) avec la glace. Comme M. Dewar il se servit d'un couple électro-thermique pour la mesure des variations de température. Il en déduisit un abaissement de 0.0066 C°. du point de fusion de la glace, pour un élèvement de la pression de 1 atm. Ce résultat s'écarte de 12 °/₀ de la valeur théorique (0.007515 C°.). Dans le domaine de $\frac{dT}{dp}$ des expériences intéressantes ont été faites par M. Damien [2]). La méthode qu'il a suivie est, en principe, analogue à celle de M. Battelli. Il suit des résultats de ses recherches, que la température de fusion peut s'exprimer en fonction parabolique de la pression exercée:

$$t = t_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

t_0 étant le point de fusion à 1 atm.
t „ „ „ „ „ „ p „ .

Pour les corps soumis à l'examen il obtint successivement les valeurs suivantes de *a* et de *b*:

Corps.	a.	b.
Blanc de baleine	0,022034 C°	0.0000166 C°
Paraffine.	0.029776	0.0000523
Cire	0.020523	0.0000130
Naphtaline	0.035840	0.0000155
Mononitronaphtaline . . .	0.021056	0.0000610
Paratoluidine	0.014215	0.0000430
Diphénylamine	0.024156	0.0000850
Naphtylamine.	0.017012	0.0001030

La forme parabolique de son équation conduisit à des conséquences importantes.

1) Arch. Néerl. T. XX, p. 449. (1886).
2) C. R. T. CXII, p. 785. (1891).

On en déduit:

$$\frac{dt}{dp} = a - 2b(p - 1).$$

Or, pour une pression p_c, définie par l'équation:

$$p_c - 1 = \frac{a}{2b},$$

on a:

$$\frac{dt}{dp} = 0.$$

La pression étant inférieure à p_c, la valeur de $\frac{dt}{dp}$ est positive. La pression étant supérieure à p_c, la valeur de $\frac{dt}{dp}$ est négative.

De là il suit en général, qu'un corps quelconque peut avoir une valeur positive aussi bien qu'une valeur négative pour la dérivée $\frac{dt}{dp}$.

En regardant le problème à ce point de vue il en suit, qu'il ne faut pas considérer la courbe (p, T) de la glace comme exception à la règle, mais tout simplement comme une parabole à laquelle fait défaut la branche dont la dérivée $\frac{dT}{dp}$ aurait une valeur positive.

La formule de M. Damien donne ensuite

$$t = t_0$$

pour une pression $p' = \frac{a}{b} - 1$; alors le point de fusion aurait la même valeur que dans les circonstances ordinaires.

En effet pour quatre des corps considérés M. Damien a atteint le point où la valeur de $\frac{dT}{dp}$ passe par o et devient négative. Et de plus pour la naphtylamine, sous une pression de 116 atm., il a constaté que le point de fusion était identique à celui qui est observé sous une pression d'une atm.

Nous ne disposons pas des constantes dont nous avons besoin pour comparer les résultats de M. Damien aux calculs théoriques des valeurs respectives de $\frac{dT}{dp}$, circonstance qui ne nous permet pas de plus nous étendre sur ces expériences [1]).

Le grand mérite de M. Damien, quant à ce sujet, est d'avoir démontré que la courbe (p, T) peut être représentée par une courbe parabolique dont les deux branches sont réelles pour un grand nombre de corps.

C'est ce que la formule de Clapeyron—Thomson peut éclaircir très nettement.

Pour expliquer ce phénomène, il suffit que la valeur de $\sigma - \tau$, tout en décroissant, devienne égale à zéro et obtienne une valeur négative augmentant de plus en plus.

Il me semble cependant qu'il faille s'abstenir de déductions ultérieures des recherches de M. Damien, et qu'il soit au moins hasardé de regarder la branche retournante de la parabole comme direction définitive. Au contraire l'opinion se justifie très bien, que la formule de M. Damien ne soit, comme beaucoup d'autres, qu'une formule approchant de très près les observations, mais à laquelle les termes d'ordre plus élevés de p manquent encore, termes par conséquent qui obtiennent une influence notable quand la pression aura atteint une valeur considérable.

S'il en est ainsi, la courbe (p, T), comme tant d'autres, serait une courbe d'un degré supérieur; de plus il ne semble pas improbable que la dérivée qui a déjà changé de signe, changera de nouveau le signe à des pressions très-élevées, et que la courbe se prolongera dès lors dans le premier sens.

Les expériences les plus récentes sur ce sujet sont de M. Ferche [2]).

---

1) Peut-être n'est-il pas inutile de remarquer que des écarts de plus de 0.1 C°. n'étaient pas rares entre les valeurs observées du point de fusion et les valeurs calculées au moyen de la formule parabolique de M. Damien.

2) „Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols." Inaugural-dissertation. Halle (1890).

Il se servit de la benzine. La benzine fut purifiée jusqu'à ce qu'elle cristallisait „zu schönen, grossen, wasserklaren, vielkantigen Platten"; dès lors il ne lui fut point possible de constater d'impureté au moyen de l'isatine ni du nitrate d'argent. L'air et l'eau encore présents furent éliminés par l'ébullition et la distillation avec du sodium. M. Ferche détermina les poids spécifiques de la benzine solide et liquide d'une manière plus originelle et primitive qu'irréprochable. Il en résulte pour $\sigma - \tau$ la valeur 0.00013681; pour le point de fusion $+ 5.43$ C°, et pour la chaleur de fusion 30.182 Cal.

En substituant ces valeurs dans la formule théorique on trouve:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{278.475 \times 0.00013681 \times 10333}{425.5 \times 30.182} = 0.03065 \text{ C}^\circ.$$

Des observations directes résulte:

$\frac{dT}{dp}$ observé.	Valeur moyenne.	Écarts de la valeur moyenne.
0.02896 C°.	0.02962 C°.	— 2.2 %
0.03193		+ 7.7
0.02853		— 3.7
0.02907		— 1.8

Les différences entre les observations atteignent une valeur de 11 %.

La valeur moyenne 0.02962 C° s'écarte encore de 3.5 % de la valeur théorique.

Même en admettant la valeur moyenne d'un si petit nombre d'observations, ne concordant pas assez, comme valeur probable, l'écart entre cette valeur moyenne et la théorie est encore trop grand, pour qu'on puisse en déduire l'exactitude quantitative de la formule de Clapeyron—Thomson.

Arrivé à la fin de ce chapitre, il ne me semble pas inutile de passer en revue les principes, sur lesquels reposent les

méthodes suivies par ceux qui se sont occupés des recherches mentionnées ci-dessus.

On observe d'abord que la méthode suivie par M. Bunsen se distingue très nettement des autres; c'est lui qui donne au système une température définie en déterminant la pression correspondante, tandis que les autres observateurs regardent la pression comme variable indépendante, et trouvent la température de fusion correspondante. D'ailleurs M. Bunsen donna la pression désirée au système par la dilatation thermique du mercure, tandis que les autres y remédièrent par une action mécanique.

Plus tard nous aurons l'occasion de renvoyer à ces distinctions caractéristiques, quand nous traiterons de la méthode suivie dans les expériences qui font le sujet de cette thèse.

Choix du corps chimique.

La formule de Clapeyron-Thomson, en vertu de sa généralité, nous laisse pleine liberté dans le choix du corps avec lequel on désire faire l'expérience, dans le but de contrôler la vérité de l'équation.

Considérons les conditions qui doivent être remplies pour la détermination la plus précise des constantes nécessaires à ce but.

D'abord il faut que le point de fusion du corps s'écarte aussi peu que possible de la température ambiante; ensuite les valeurs pour $\sigma - \tau$ et $\frac{dT}{dp}$ doivent être aussi grandes que possible; enfin il sera très avantageux, si le corps se laisse obtenir en grandes quantités, en vue d'une purification complète.

Voilà des arguments qui ont déterminé le choix de l'acide acétique, corps qui offre l'avantage d'être un des plus étudiés

quant à quelques-unes des constantes nécessaires à connaître j'espérais avoir de cette manière un contrôle excellent pour mes propres déterminations [1]).

Expériences faites par l'auteur.

a). *La purification de l'acide acétique.*

Plusieurs observateurs se sont accoutumés à considérer le point de fusion d'un corps comme critérium de sa pureté; il est évident que les fautes du thermomètre dont on se sert dans ce but entrent entièrement dans le résultat; et celles-ci sont trop grandes pour qu'on pusse exiger de tels services de la thermométrie.

Il y a fort peu de déterminations anciennes, pour ne pas dire aucune, dans lesquelles la précision atteigne un millième de degré, précision qu'on réalise maintenant, grâce aux progrès qu'a faits la thermométrie dans ces derniers temps.

La méthode que j'ai suivie pour la purification de l'acide acétique est comme d'ordinaire celle de la recristallisation, mais tellement modifiée, que je pouvais me rendre tout-à-fait compte de la limite de pureté qu'on puisse atteindre de cette manière.

10 K. G. d'acide acétique vénal, dit „Acidum acéticum glaciale 100 %" furent soumis à la purification.

Le liquide était totalement limpide et exempt d'acide sulfurique, d'acide sulfureux et de matières dissoutes; une recherche qualitative sur la présence d'autres acides et oxydes donna un résultat négatif. Il sera donc permis de considérer l'eau comme la seule impureté.

---

1) On verra plus-loin, dans le chapitre qui traite des résultats des déterminations de la constante $\sigma - \tau$, que j'ai été trompé dans cette attente.

Le point de solidification fut trouvé à 13.6 C°.; selon Rudorff [1]) et Grimaux [2]) l'acide contient donc environ 1.5 °/₀ d'eau.

On a fait cristalliser et recristalliser cette quantité d'acide acétique en éliminant après chaque cristallisation l'eau mère, et en opérant dans une température ambiante s'élevant graduellement de 0 C°. jusqu'à 15 C°.

Le produit (9 K.G.) se solidifiait à 16.53 C°. Cet acide fut distillé en le préservant soigneusement de l'humidité de l'air.

On en remplit ensuite des ballons à longs cols, d'une capacité de 900 c.c. environ. Après le remplissage le col fut étiré à la lampe et soudé; on détermina la cristallisation, en mettant la partie inférieure du ballon dans un réfrigérant, puis on le déposa dans une cave où l'acide se solidifia lentement.

La température de la cave était d'abord 12 C°. et changea très-lentement sous l'influence de la saison, mais elle n'éprouva point de variations brusques, de manière qu'elle resta constante entre les limites d'un dixième de degré pendant plusieurs jours. Ces circonstances me semblent former une condition essentielle pour la réussite de la purification.

Il se forme dans les ballons une masse neigeuse, entre laquelle se trouve un peu de fluide; on fait écouler cette partie fluide dans le col en renversant le ballon, et on sépare ensuite plus complètement la partie fluide de la partie solide en tournant le ballon dans un filet, le col passant à travers les mailles.

La partie fluide dans le col n'augmentant plus, on casse le bout de l'allonge capillaire du col, et on recueille cette partie fluide dans une éprouvette pure et sèche, dans laquelle on fait la détermination du point de solidification.

La masse solide qui reste dans le ballon est ensuite fon-

---

1) Berichte der D. Chem. Ges. 3, p. 390.

2) Jahresbericht 1873, p. 24.

due, à l'exception d'un petit morceau; le tube capillaire est ensuite soudé à la lampe.

On refroidit le ballon et son contenu jusqu'à ce que se montre une cristallisation lente qui prend son origine du petit morceau d'acide resté solide. On place de nouveau le ballon dans la cave où l'acide continue à cristalliser lentement.

Ces manipulations furent répétées du mois de janvier jusqu'au mois d'août, la température de la cave s'élevant pendant cet intervalle jusqu'à 16,2 C°. A cette dernière température la solidification dure 7 jours. Il en suit, que la purification exige un laps de temps assez considérable. Mais on est récompensé largement par la nature du produit obtenu.

Après chaque traitement on observe que la masse solide devient de plus en plus translucide; le point de solidification de la partie liquide qu'on sépare de la masse solide après chaque recristallisation s'élève graduellement. Bientôt la masse devient tout-à-fait translucide comme de la glace pure.

Le point de solidification de la partie liquide séparée ne s'élevant plus sensiblement, on continue le traitement, en répétant les déterminations du point de solidification avec les précautions, nécessaires pour empêcher l'humidité de l'air d'entrer dans les ballons et dans la partie liquide qu'on a séparée de la masse solide.

Enfin on atteint le point où les déterminations successives sont concordantes entre les limites des erreurs d'observation; (pour le thermomètre en question „N°. 4888 Tonnelot" ces erreurs ne dépassent pas 0.0004 C°).

Maintenant, en faisant la détermination du point de solidification de la masse solide dans le ballon (après fusion complète), on obtient un résultat concordant, entre les limites des erreurs d'observation, avec celui qui est obtenu pour la partie liquide séparée.

On peut en conclure qu'alors le point de fusion et le point de solidification sont identiques.

M. Rüdorff [1]) a démontré que 0.1 % d'eau abaisse de 0.2 C° le point de congélation de l'acide acétique pur; de quelques déterminations faites par moi-même il résulte pour cette même constante 0.2014 C°.

Il nous sera bien permis de considérer cette dépression comme valeur limite; quoi qu'il en soit, elle ne peut qu'augmenter pour des dissolutions plus délayées.

Par conséquent on est assuré que la partie liquide décantée ne contient pas plus de 0.0002 % d'eau; cette partie n'étant que $\frac{1}{80}$ environ de la masse contenue dans le ballon, le contrôle concernant la pureté de l'acide acétique dans le ballon devient encore 80 fois plus rigoureux. Jusqu'à ce point l'observation directe offre un contrôle; mais rien ne nous empêche d'être convaincus à juste titre que par des traitements réitérés l'acide acétique ne devienne de plus en plus pur, quoique l'observation ne nous permette pas de le reconnaître.

En effet on répéta trois fois le traitement susdit, quand la constance du point de solidification fut atteinte [2]).

Il va sans dire que la méthode suivie est indépendante des fautes du thermomètre, la seule condition à laquelle cet instrument dut satisfaire étant d'être assez sensible. L'acide acétique ainsi purifiée est incolore, limpide, et à l'état solide tout-à-fait homogène; l'acide liquide, à son point de solidification, a le poids spécifique 1.05315 en admettant pour le poids spécifique correspondant de l'eau 1.001096; ces déterminations furent faites en plongeant le pycnomètre dans de l'acide acétique pur, exempt d'air, et qui se solidifiait.

La détermination du point de congélation (l'acide étant privé d'air) au moyen du thermomètre-étalon „N°. 4816 Tonnelot" donna pour résultat 16.5976 C° (réduit à l'échelle

---

1) Berichte d. D. Chem. Ges. 3, p. 390.

2) De 10 K.G. d'acide acétique on a obtenu ± 8 K.G. de produit pur.

du thermomètre à hydrogène) pour la pression de 794.5 m.m. [1]).

La suite de ce mémoire nous mettra en état de réduire la valeur du point de fusion à la préssion normale de 760 m.m., quand nous disposerons des données nécessaires pour ce but. De même il nous sera possible de calculer le poids spécifique de l'acide acétique solide.

b). *Description des appareils.*

1°. Le Manocryomètre.

C'est le nom donné à l'appareil dont je me servis pour la détermination directe du changement qu'éprouve le point de fusion par une élévation de pression. Il doit son origine à un simple raisonnement, en cherchant une méthode qui me procurât de meilleurs résultats que celle de M. Bunsen, et n'exigeât pas de disposition si compliquée que celles dont les autres se servent dans ce but.

La concision de l'appareil de M. Bunsen me semblait d'un grand avantage; cependant les sources d'erreurs sont assez considérables, comme nous l'avons démontré.

Quoique nous ayons aussi énoncé la conjecture, que la précision de cet instrument pourrait s'augmenter considérablement, quand on a soin d'éviter la surfusion de la matière dont on fait l'étude, il nous semble néanmoins que la méthode le cède en principe à celles de M. Thomson, de M. Battelli et d'autres.

L'expérience donnera-t-elle directement un résultat, il faudra que dans l'appareil la dépendance mutuelle de la pression et du point de fusion se montre toujours, et que grâce à cette dépendance l'une des deux variables atteigne une valeur correspondante, au moment où l'on donne une valeur déterminée à l'autre. Par exemple dans le cas (Thomson) où l'on change arbitrairement la pression, il résultera

---

1) La pression de la colonne de l'acide acétique sur le milieu du réservoir du thermomètre, additionnée à la pression barométrique, donnent ensemble cette grande valeur.

une valeur correspondante du point de fusion, tant qu'il y aura une quantité suffisante de la phase liquide et solide dans le réservoir où le thermomètre indiquera le changement du point de fusion.

Considérons le deuxième cas possible (méthode du manocryomètre), qu'on change la température du système, alors la pression atteindra sa valeur correspondante, si l'appareil ne permet au système qu'une augmentation bornée en volume (naturellement les deux phases étant présentes en quantité suffisante). Le système se mettra lui-même sous la pression correspondant à sa température donnée.

C'est sur ce principe que se base ma méthode.

Il est clair maintenant, pourquoi l'appareil de M. Bunsen ne satisfait pas aux conditions nécessaires; la pression n'est pas la suite d'un changement d'état du corps à étudier, mais de la dilatation thermique du mercure qui ne fait pas part du système considéré; ou en d'autres termes: le changement de l'une des grandeurs (p) dépendant l'une de l'autre n'est pas la suite de celui de l'autre (T).

La figure I sur la planche représente l'appareil.

L'acide acétique se trouve dans le réservoir R; la communication de l'acide avec les autres parties de l'appareil est empêchée par du mercure. L'air contenu dans l'ampoule a et dans le tube capillaire sert de manomètre. L'ampoule a et le tube capillaire (longueur 1 mètre) étaient soigneusement calibrés. Les expériences définitives furent faites avec un appareil aux dimensions suivantes:

Capacité du réservoir R	= 46	c.c.	environ.
„ de l'ampoule a	= 1.3	„	„
„ du tube capillaire	= 0.13	„	„

L'ampoule inférieure n'est que d'un intérêt pratique, et sert à empêcher l'air du manomètre d'entrer dans le réservoir R quand l'acide se solidifie totalement.

L'ampoule a et le tube capillaire déterminent le volume de l'air enfermé dans l'appareil sous une pression et à une température connues.

La pression ne peut être évaluée que dès le moment où le mercure entre dans le tube capillaire.

L'acide acétique dans le réservoir R est exempt d'air; le mercure, après la purification usitée, fut encore mis en contact pendant six semaines avec de l'acide acétique pur, lavé ensuite à l'eau distillée, chauffé jusqu'à ébullition, filtré à chaud, et mis dans un exsiccateur, pour en faire usage aussitôt que possible; l'air du manomètre était desséché au moyen de P_2O_5.

2°. Bain à température constante.

Pour la réussite quantitative des expériences avec le manocryomètre, il était désirable de pouvoir exposer le réservoir R pendant une demi-heure environ à une température, ne variant plus de 0.001 C° pendant cet intervalle.

Il m'a été possible de satisfaire à cette condition, grâce aux circonstances favorables dans lesquelles je me trouvais. Celles-ci sont en premier lieu: la température sensiblement constante de la cave où ces expériences ont été faites; en second lieu: la petite différence entre la température ambiante et celle à laquelle doit être exposé le réservoir R du manocryomètre.

Après quelques tentatives infructueuses, je composai l'appareil suivant qui me conduisit au but désiré.

Un vase de cuivre cylindrique, ayant 25 c.m. de hauteur sur 25 c.m. de diamètre, est entouré d'un autre vase en fer blanc, ayant 32 c.m. de hauteur sur 32 c.m. de diamètre. Le vase intérieur repose sur trois bouchons de liége, tandis que l'espace intermédiaire entre les deux vases est rempli de duvet d'oie, et est maintenu sec au moyen d'une soucoupe remplie de $CaCl_2$. L'eau dans le vase intérieur est agitée au moyen d'un agitateur assez lourd en forme d'anneau circulaire, et fixé à deux tiges verticales en ébonite. Un mouvement alternatif de haut en bas et de bas en haut, communiqué à ce système, permet de mêler très complète-

ment les couches d'eau. Une plaque de cuivre peu large mais assez épaisse est soudée verticalement au milieu du fond du vase intérieur, et sépare le thermomètre du réservoir R du manocryomètre. On abrite ainsi le thermomètre en cas d'accident, causé par une trop forte pression.

La régulation de la température se fait par rayonnement. Une enveloppe demi-cylindrique remplie d'eau, et chauffée par une petite flamme munie d'un régulateur, peut s'approcher et s'éloigner plus ou moins du bain.

Par des essais préliminaires on détermina approximativement la distance et la température necessaires pour maintenir certaines différences entre la température ambiante et celle du bain. En effet, j'ai réussi ainsi à ne pas faire dépasser d'un millième de degré le changement de la température du bain, pendant l'intervalle d'une demi-heure.

Il va sans dire que le bain est muni de couvercles percés de divers trous pour le passage du thermomètre, de l'agitateur et du manocryomètre.

3°. Les thermomètres.

Pour les expériences provisoires je me servis de thermomètres de M. Baudin, en cristal dur. Par l'étude approfondie qu'on a faite dans ces derniers temps de la thermométrie de précision [1]), on sait que ceux-ci ne permettent pas des observations de premier ordre, à cause de la nature du verre, de la division rectifiée, de la forme aplatie du tube capillaire, etc.

Toutes ces raisons m'ont fait renoncer à l'usage des thermomètres de M. Baudin, et m'ont fait préférer pour les expériences définitives les thermomètres en verre dur de M. Tonnelot.

M. René Benoît, Directeur du Bureau international des

---

1) Guillaume: „Traité pratique de la thermométrie de précision." Gauthier-Villars. 1889.

Poids et Mesures, a eu la bonté de faire faire l'étude complète de l'étalon „N°. 4816 TONNELOT".

Une thermomètre auxiliaire du même constructeur, comparé avec l'étalon, me fit connaître les différences de température dans mes expériences avec le manocryomètre.

Un lunette à micromètre me fit évaluer la température à 0.0001 C°. près.

4°. Le calorimètre à acide acétique.

Il suit de la formule de CLAPEYRON-THOMSON:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333$$

que, pour calculer la valeur de $\frac{dT}{dp}$, on n'a pas besoin de connaître séparément les valeurs de $\sigma - \tau$ et de r; la valeur du quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ nous suffit pour ce but.

L'appareil qui nous donnera directement la valeur du quotient devra suffire aux conditions suivantes:

1°. une quantité déterminée de chaleur introduite dans l'appareil devra effectuer seulement un changement d'état du corps, pour lequel on désire connaître la valeur de ce quotient;

2°. il devra être possible de mesurer le changement de volume accompagnant ce procès.

Il est clair que ces conditions sont accomplies pour l'eau, dans le calorimètre à glace de M. BUNSEN.

En remplaçant l'eau et la glace dans cet appareil par l'acide acétique liquide et solide, nous parvenons à notre but.

En effet je me suis servi pour la détermination de ce quotient d'un appareil analogue, auquel on donnera à juste titre le nom de calorimètre à acide acétique.

La figure II de la planche est une représentation schématique de cet appareil. Il se compose de deux parties:

la partie intérieure, le calorimètre proprement dit, n'exige point d'explication; la parti extérieure également en verre, l'enveloppe, garantit une température constante au calorimètre, et contient de même que celui-ci de l'acide acétique pur, et dans sa partie inférieure du mercure.

Voici la mise en oeuvre de cet appareil.

On liquéfie l'acide acétique dans C à l'exception d'un petit morceau qui se dépose à la surface du mercure; on plonge C dans de l'eau dont la température est un peu inférieure au point de fusion de l'acide acétique; la cristallisation se continue le long du tube extérieur, jusqu'à ce qu'elle ait atteint le tube étroit. A ce moment on verse de l'eau froide dans ce tube. En renouvelant quelques fois l'eau dont la température s'élève, on parvient à ce qu'un cylindre d'acide acétique solide se dépose autour du tube étroit, et on cesse l'opération quand ce cylindre a atteint une épaisseur de 2 m.m. environ. Alors on remplace l'eau froide par de l'eau tiède, ce qui entraîne la chûte du cylindre formé; celui-ci se dépose sur le niveau du mercure, et embrasse encore de sa partie supérieure la partie inférieure du tube étroit. Dans ce moment l'eau tiède est remplacée par de l'eau froide, et voilà que la formation d'un cylindre d'acide acétique solide autour du tube étroit recommence de nouveau, de sorte que ce cylindre est attaché au premier. Ce second cylindre ayant atteint une épaisseur d'environ 5 ou 6 m.m., on le détache de même du tube; soutenu cependant par le premier cylindre, il reste à sa place. Il va sans dire que le bout du tube capillaire de C est plongé dans du mercure pendant toutes ces opérations.

L'enveloppe M est traitée de façon qu'une couche mince d'acide acétique solide recouvre la face intérieure des parois; on la revêt de feutre et on la place dans un bloc en bois creux, afin de maintenir sa position verticale. Le tube capillaire de M reste de même plongé dans du mercure.

Le calorimètre C est ensuite enveloppé de ouate, et placé dans la cavité de M.

Le tube étroit de C est alors rempli à moitié d'eau, tandis qu'au fond se trouve un flocon d'amiante.

Maintenant l'appareil est prêt pour l'expérience.

Pour l'échauffement des corps avec lesquels on désire faire l'expérience, je me servis d'une disposition analogue à celle de Regnault avec cette différence, que les vapeurs d'eau proviennent d'un réservoir en cuivre, uni par un tube en caoutchouc au système des tubes à vapeur. Cette disposition permet de continuer l'échauffement au moment même où l'on fait tomber le corps en question dans le calorimètre.

L'erreur, causée par une perte de chaleur pendant la chûte, se réduit ainsi au minimum. J'aurai l'occasion de faire connaître la méthode, selon laquelle j'ai été en état d'éliminer entièrement cette erreur, là où je ferai mention des expériences faites avec le calorimètre à acide acétique.

5°. Le dilatomètre.

(pour la détermination de $\sigma - \tau$).

Le calorimètre à acide acétique nous dispense, il est vrai, de la détermination séparée de $\sigma - \tau$; cependant je me suis occupé, dès le commencement de mes recherches, de la détermination de cette constante, à cause des difficultés faites par le fabricant, concernant l'exécution de l'enveloppe du calorimètre à acide acétique (M fig. II). Quoiqu'il ait réussi après d'une façon complète, je croyais utile de continuer ces déterminations, ainsi que celles de la chaleur de fusion.

La différence en volume de l'acide acétique liquide et solide a été déterminée autrefois par Persoz et par Petterson [1]). L'imperfection des déterminations du premier observateur a été suffisamment démontrée par M. Petterson. Les résultats de ce savant seront examinés de plus près dans la suite de ce mémoire. On trouve, au lieu cité, une

---

1) Journal für pr. Chem. 24, p. 293 (1881).

représentation de son appareil. Quoique sa construction ingénieuse facilite beaucoup les manipulations, la présence de robinets en contact avec de l'acide acétique peut entraîner une influence notable de l'humidité de l'air sur un corps si hygroscopique que l'acide acétique. Aussi nous semble-t-il que M. Petterson, en faisant bouillir l'acide acétique dans cet appareil, a introduit une nouvelle cause d'erreurs dans ses résultats, si on prend en considération, qu'il n'a pas mentionné que le verre de son appareil fût rendu inattaquable par un traitement préliminaire avec de l'acide acétique.

En voulant éviter ces causes d'erreurs, je fis construire un dilatomètre d'une forme très simple (fig. III).

Après avoir traité le dilatomètre avec de l'acide nitrique et chlorhydrique pendant quelques jours à une température d'environ 100 C°., je le laissai en contact avec de l'acide acétique pendant six semaines. Le dilatomètre, rendu ainsi inattaquable pour l'acide, fut rempli dans le vide avec de l'acide acétique pur dont on élimina les dernières traces d'air et d'humidité par des cristallisations réitérées, comme on le faisait auparavant dans les ballons.

L'acide étant à l'état solide et exempt de la moindre trace d'air, on fit le vide en plongeant l'extrémité du tube capillaire dans du mercure; en rétablissant la pression de l'atmosphère, l'espace resté libre et le tube capillaire se remplissent totalement de mercure. Le poids de l'acide contenu dans le dilatomètre résulte des pesées nécessaires. Toutes les pesées ont été réduites au vide.

6°. Le calorimètre à eau.

C'est un calorimètre de forme ordinaire en laiton doré très mince, d'une capacité de 1100 c.c., et muni d'un agitateur et d'un couvercle de la même matière. Il est entouré d'une enveloppe en laiton soigneusement polie, et revêtue de feutre. La différence entre les chaleurs de disso-

lutions des acides solide et liquide nous donne la chaleur de fusion.

Les expériences se firent selon les règles bien connues et avec les précautions nécessaires. La correction pour le rayonnement fut calculée suivant la méthode de M. BERTHELOT [1]).

La chaleur spécifique des dissolutions de l'acide acétique fut empruntée aux déterminations de M. MARIGNAC.

Pour contrôler les valeurs obtenues on détermina, au moyen de la même disposition, la chaleur de dissolution du nitrate de potassium pur.

c). *Disposition et résultats des expériences.*

1°. Concernant $\frac{dT}{dp}$.

D'abord on doit se poser la question: entre quelles limites de pression faudra-t-il travailler, pour obtenir les résultats les plus précis avec le manocryomètre?

Cette question exige une discussion particulière. Il faut remarquer que, plus $\frac{d^2 T}{d p^2}$ sera petit, plus il sera permis de déduire la valeur de $\frac{dT}{dp}$ d'observations avec une grande différence de pression. Les expériences de M. DAMIEN avec la naphtylamine nous donnent un exemple avertissant du cas contraire.

Ensuite il faut tenir compte de la sensibilité du manomètre; on fera bien de ne pas pousser la pression au delà d'une certaine limite où les lectures des pressions le céderaient en précision à celles de la température. A notre appareil définitif cette limite se trouve à 28 atm. environ de pression.

---

1) Ann. d. Chim. e. d. Phys. XXIX, p. 158.

Enfin il faut aussi tenir compte du pouvoir résistant du manocryomètre.

Celui-ci a résisté à une pression préliminaire de 38 atm.

Guidé par ces considérations, il me semblait utile de procéder de la manière suivante:

1°. de déterminer par des observations réitérées le point de fusion sous une pression de 12 atm. environ (trait A fig. I), et ensuite sous une pression de ± 26 atm.;

2°. après avoir fait une série de ces déterminations, d'ouvrir le manomètre à la lampe et de déterminer sous pression atmosphérique le point de fusion de l'acide acétique contenu dans l'appareil.

On obtiendra alors trois équations de la forme:

$$t = t_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

d'où l'on tire les valeurs de a et de b, tandis que la valeur de a concorde à celle de $\frac{dT}{dp}$ au commencement de la courbe (p, T).

Il faut mentionner ici que pendant l'expérience à manomètre ouvert le mercure se trouve aussi dans le tube capillaire, de même que pendant les expériences précédentes. C'est ainsi que sont éliminées les corrections spéciales pour les pressions statique et capillaire du mercure. La pression statique se mesure par la hauteur de la colonne verticale, et est ajoutée à la pression observée comme correction constante.

Le manomètre était calibré soigneusement et, pour le calcul des pressions, on profitait des résultats obtenus par Regnault [1]).

Pour éliminer les erreurs qui pourraient provenir d'un changement du point zéro du thermomètre, on fait suivre immédiatement à chaque observation une seconde.

---

1) Mém. de l'institut de France XXI, p. 421.

De chaque couple d'observations il résulte une valeur de $\frac{dT}{dp}$, valable entre les pressions observées. Voici les résultats:

Pression 1re observation.	Pression 2me observation.	d p.	d T.	$\frac{dT}{dp}$.
11.433 atm.	26.804 atm.	15.371 atm.	0.3705 C°	0.02410 C°
11.866 „	25.693 „	13.827 „	0.3331 „	0.02409 „
12.013 „	26.868 „	14.855 „	0.3554 „	0.02392 „
13.005 „	27.092 „	14.087 „	0.3374 „	0.02395 „
11.932 „	25.367 „	13.435 „	0.3227 „	0.02402 „
12.776 atm.	1.493 atm.	11.283 atm.	0.2736 C°	0.02425 C°

La dernière observation est à manomètre ouvert. Les autres observations nous donnent entre des pressions de 12.050 atm. et de 26.365 atm. une valeur $\frac{dT}{dp} = 0.024016$ C°. La valeur de $\frac{dT}{dp}$ entre 1.493 atm. et 12.776 atm. est 0.02425 C°. En admettant que cette valeur est sensiblement valable entre 1 et 12 atm., et de même la première entre 12 et 26 atm., ce qui sera bien le cas (en remarquant, que la variation de la valeur $\frac{dT}{dp}$ est très petite), nous sommes en état de calculer a et b de la formule:

$$t = t_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2.$$

On a donc:

$$25\,a - 625\,b = 0.602974 \text{ C°}.$$
$$11\,a - 121\,b = 0.26675 \text{ C°}.$$

Par conséquent:

$$a = 0.024353 \text{ C°}.$$
$$b = 0.00000936 \text{ C°}.$$

Il en résulte:

$$\frac{dT}{dp} = 0.02435 \text{ C°}.$$

2°. Concernant $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

Le remplissage du calorimètre à acide acétique a déjà été décrit dans un chapitre précédent.

Il faut ajouter encore que le verre de cet appareil est également rendu inattaquable par l'acide acétique.

Le corps thermique employé est l'eau.

La chaleur spécifique de ce corps a été déterminée soigneusement par M. VELTEN [1]). Ses expériences nous donnent 0.9979 pour la chaleur spécifique de l'eau entre 16.6 C°. et 100 C°., exprimée en unités moyennes de la chaleur spécifique entre 0 C°. et 100 C°.

Cette eau était contenue dans un tube de verre et pesait 0.9015 gr. (après réduction au vide).

Je me procurai un cylindre creux du même tube, ayant le même poids que le tube qui contenait l'eau.

On procède alors de la manière suivante:

On chauffe le cylindre creux à la température de l'eau bouillante et on le fait tomber dans le tube étroit du calorimètre à acide acétique. Après une demi-heure on pèse le mercure écoulé; on retire le cylindre du calorimètre et l'on laisse celui-ci en repos pendant un quart d'heure; ensuite on fait tomber le cylindre rempli d'eau, et chauffé à la température de l'eau bouillante, dans le calorimètre; après une demi-heure on pèse le mercure écoulé; on retire le cylindre du calorimètre et l'on répète les manipulations avec le cylindre creux. La température de l'eau bouillante est réduite pour la pression barométrique.

Soit a le poids du mercure écoulé pour le cylindre creux à la première détermination; b le poids du mercure écoulé pour le cylindre rempli d'eau; c le poids du mercure écoulé pour le cylindre creux à la seconde détermination, on a

$$b - \frac{a + c}{2}$$

---

1) VELTEN, Inauguraldissertation. Bonn. 1883.

pour le poids du mercure écoulé pour la quantité d'eau contenue dans le tube.

Je fais remarquer qu'ainsi on a éliminé l'influence du verre du tube, aussi bien que celle de la perte de chaleur par rayonnement pendant la chute du corps, et celle de la marche du calorimètre qui, il faut le dire, était presque insensible.

La quantité d q de chaleur donnée au calorimètre, résultant du poids de l'eau, de sa chaleur spécifique et de la différence entre la température de l'eau bouillante et du point de fusion de l'acide acétique; en outre le volume d v du mercure écoulé, résultant de son poids et de son poids spécifique, on a directement $\frac{dv}{dq}$ qui est égal à $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

Voici les résultats obtenus:

Poids du mercure (en grammes) écoulé pour 1 calorie.	Volume du mercure (en c.c.) écoulé pour 1 calorie.
0.0466550	0.00344208
0.0466494	0.00344162
0.0467654	0.00345017
0.0466710	0.00344292
0.0465136	0.00343160
0.0465957	0.00343766
0.0466948	0.00344497
0.0467549	0.00344900

La valeur moyenne est donc:

$$0.0034425 \text{ c.c.}$$

ou

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0000034425 \text{ M}^3.$$

3°. Concernant $\sigma - \tau$.

M. Petterson[1]) a déterminé les valeurs de $\sigma - \tau$ et de r séparément. Il a trouvé

$$r = 44.34 \text{ Cal.};$$
$$\sigma - \tau = 0.0001205 \text{ (à } 16.02 \text{ C°.)}.$$

Il en suit

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.000002717.$$

La méthode directe nous a donné

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0000034425,$$

valeur qui diffère de 26.7 pour 100 de celle de M. Petterson.

En considérant que les résultats de M. Petterson aient passé jusqu'ici pour un exemple d'exactitude[2]), on pourrait douter à juste titre de la précision des résultats obtenus directement au moyen du calorimètre à acide acétique.

Une détermination nouvelle des constantes $\sigma - \tau$ et r était donc inévitable.

Pour la détermination de $\sigma - \tau$ je me servis du dilatomètre représenté par fig. III, et décrit déjà au chapitre *b*) 5.

Ces déterminations, si simples en principe, exigent une grande précaution.

On a expérimenté avec cinq dilatomètres de ce genre. La série définitive d'observations fut obtenue avec un appareil dont le réservoir D contenait 145.102 grammes d'acide acétique. Après la cristallisation, le réservoir D fut plongé dans de l'acide acétique pur qui se solidifiait; l'acide solide en D ayant pris la température du point de solidification de cet acide, on liquéfiait l'acide en D, ayant soin de recueillir le mercure écoulé dans un creuset en platine, le bout

---

1) Journal für pr. Chem. 24, p. 293 (1881).

2) Voir: Ostwald: „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" Band I (zweite Auflage), p. 1003.

du tube capillaire y restant plongé. Ensuite on plonge le réservoir D de nouveau dans de l'acide acétique pur qui se solidifie; après une demi-heure on retire le dilatomètre et on pèse le mercure contenu dans le creuset.

Le tableau suivant représente les résultats:

Mercure écoulé; le dilatomètre contenant 145.102 gr. d'acide acétique.	Volume du mercure écoulé en c.c.	$(\sigma - \tau) \times 1000000$.
313.77 gr.	23.1488	159.534
313.79 „	23.1502	159.544
313.84 „	23.1539	159.570
313.80 „	23.1509	159.537

La moyenne des résultats:

$$\sigma - \tau = 0.00015955$$

diffère de 32.4 pour 100 de la valeur trouvée par M. Petterson.

Comment expliquer cette grande différence?

La réponse n'est pas difficile à donner.

M. Petterson a observé le volume spécifique de l'acide acétique solide entre les limites de température de 0 C°. et de 16.02 C°.

Voici ses résultats:

Température.	Volume spécifique.	$\frac{dv}{dt}$.
0 C°	0.81265	
6.23	0.81435	+ 0.00027
10.02	0.81625	+ 0.00050
12.52	0.81925	+ 0.00120
13.02	0.81736	— 0.00378
14.02	0.81825	+ 0.00890
14.52	0.81925	+ 0.00200
15.02	0.82042	+ 0.00234
15.52	0.82273	+ 0.00462
16.02	0.82805	+ 0.01064

Nous remarquons que les coefficients de dilatation $\frac{dv}{dt}$ ne sont pas assez réguliers. Du reste ce coefficient augmente d'une façon extraordinaire avec la température, de sorte qu'entre 15.52 C°. et 16.02 C°. sa valeur est 39 fois plus grande qu'entre 0 C°. et 6.23 C°.

Supposons que cet énorme coefficient de dilatation, trouvé par M. Petterson, ne soit que la conséquence d'une épuration incomplète de l'acide acétique, et que celui-ci contienne de l'eau; alors nous pouvons calculer la quantité d'eau qui s'y trouvait encore.

Nous avons trouvé (pag. 118) le poids spécifique de l'acide acétique liquide:

$$1.05315:$$

par conséquent le volume spécifique:

$$0.94935.$$

La valeur de $\sigma - \tau$ étant trouvée égale à

$$0.00015955,$$

il en suit le volume spécifique de l'acide solide:

$$0.94953 - 0.15955 = 0.78998.$$

Ces valeurs sont de rigueur à la température de solidification de l'acide acétique pur.

Négligeons l'influence de la petite différence de cette température avec la température de 16.02 C°., à laquelle M. Petterson a fait la dernière détermination de cette série; supposons ensuite la valeur du volume spécifique de l'acide solide, trouvée par M. Petterson, comme résultant de la somme d'un certain volume d'acide solide et liquide; alors nous pouvons poser l'équation:

$$0.82805 = \left(1 - \frac{1}{x}\right) . 0.78998 + \frac{1}{x} . 0.94953,$$

$\frac{1}{x}$ signifiant la partie liquide du volume total d'acide.

Nous en tirons

$$x = 4.19.$$

A une température de 16.02 C°. $\frac{1}{4.19}$ partie de l'acide de M. Petterson aurait donc été à l'état liquide. Son dilatomètre étant plongé dans du mercure, il est possible que ce phénomène de fusion partielle ait échappé à son observation.

A cette température la teneur en eau de l'acide devenu liquide était donc 4.19 fois plus grande qu'à la température de solidification (16.55 C°. selon M. Petterson).

Par suite la différence 16.55 C°. — 16.02 C°. = 0.53 C°. est égale à 3.19 fois la différence entre la température de solidification de l'acide acétique pur et de celle de l'acide de M. Petterson.

Par conséquent nous trouvons cette différence elle-même égale à 0.166 C°.; et de là il suit que l'acide de M. Petterson contenait 0.083 °/₀ d'eau.

M. Petterson admet la possibilité d'une impureté de cet ordre, c'est ce qu'on peut déduire de ses propres paroles (l. c.):

„Da absolut reines Essigsäurehydrat nach der Angabe von Rüdorff den Schmelzpunkt + 16.70 C°. haben soll, versuchten wir, durch vielfach wiederholtes partielles Gefrieren diesen Punkt zu erreichen, aber umsonst. Entweder beruht also dieser Unterschied von 0.15 C°. auf irgend einer Verschiedenheit der Thermometer, oder wir müssen annehmen, dass es uns nicht gelungen ist, das von Rüdorff characterisirte, absolut reine Hydrat der Essigsäure zu erhalten, sondern dass wir ein Produkt von 0.075 °/₀ Wassergehalt unter den Händen gehabt."

C'est ce qui a été évidemment le cas, comme nous l'avons démontré.

Il n'entre pas du tout dans mes intentions de critiquer l'oeuvre de M. Petterson; il n'est que naturel, qu'un observateur qui prend exemple sur les erreurs de son prédécesseur soit en état de rendre à ses observations un plus haut degré de précision que celui-ci.

Que l'on ne considère ce qui a été dit ci-dessus que comme une explication du grand écart de la détermination

de M. PETTERSON de la valeur pour $\sigma - \tau$ et de celle de l'auteur.

4°. Concernant r.

On détermina les chaleurs de dissolution des acides acétiques solide et liquide à l'aide du calorimètre que nous avons décrit au chapitre b) 6°. La composition des dissolutions résultantes peut être représentée par CH_3COOH, 100 aq. La chaleur spécifique de cette dissolution, déterminée soigneusement par M. MARIGNAC [1]), et trouvée égale à 0.9874, fut admise pour le calcul.

Les résultats suivent ci-dessous:

Chaleur de dissolution de l'acide acétique liquide.

t.	t'.	A.	Aq.	w.	w'.	W.	Q.
13.8222 C°	14.0178 C°	27.9407	838.22	855.25	15.40	870.65	6.095
13.9667	14.1622	32.6266	978.80	998.69	15.38	1014.07	6.076
16.8889	17.0667	33.7776	1013.34	1033.93	15.65	1049.58	5.525

Chaleur de dissolution de l'acide acétique solide.

t.	t'.	A.	Aq.	w.	w'.	W.	Q.
16.3634 C°	15.0525 C°	33.3394	1000.18	1020.50	16.23	1036.73	— 40.764
16.4513	15.1395	32.7486	982.46	1002.42	16.07	1018.49	— 40.798

1) Arch. phys. nat. (2) 55, p. 113; Ann. chim. phys. (5) 8, p. 410 Jahresbericht für Chemie 1876, p. 68.

t représentant la température (corrigée) au commencement de l'expérience;

t' la température (corrigée) à la fin de l'expérience;

A la quantité de l'acide acétique (réduite pour le vide), en grammes;

Aq la quantité d'eau (réduite pour le vide) dans le calorimètre;

w la valeur en eau de la dissolution résultante;

w' la valeur en eau du calorimètre, de l'agitateur, du thermomètre, etc.;

W la valeur en eau totale;

Q la quantité de chaleur, en calories, développée par la dissolution d'un gramme d'acide acétique.

Par une interpolation nous trouvons, pour l'acide liquide, à la température de solidification de l'acide acétique,

$$Q = + 5.578 \text{ cal.}$$

Par une extrapolation nous trouvons de même pour l'acide solide

$$Q = - 40.838 \text{ cal.}$$

La différence nous donne pour la chaleur de fusion

$$r = 46.416 \text{ cal.}$$

Une expérience de contrôle avec $KAzO_3$ nous donna pour la chaleur de dissolution à 18.25 C°

$$KAzO_3,\ 200\ aq = 82.26 \text{ cal.}$$ [1]).

En calculant avec les données pour $\sigma - \tau$ et pour r le quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ nous avons:

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0034374$$

en accord complet avec le résultat directement trouvé à l'aide du calorimètre à acide acétique

$$\frac{\sigma - \tau}{r} = 0.0034425.$$

1) En admettant selon M. Thomsen la chaleur spécifique de $KAzO_3 . 200\,aq = 0.966$.

Pour le calcul de $\frac{dT}{dp}$ nous donnons la préférence à la valeur directement trouvée pour $\frac{\sigma - \tau}{r}$.

d). *Comparaison de la valeur de* $\frac{dT}{dp}$ *trouvée directement à l'aide du manocryomètre, avec le calcul.*

Nous avons trouvé le point de fusion de l'acide acétique, sous une pression de 794.5 m.M., égale à 16.5976 C°.

En faisant usage de la valeur trouvée pour $\frac{dT}{dp}$ on calcule pour le point de fusion, sous pression normale (760 m.M.):

16.5965 C°.

En substituant les constantes trouvées dans la formule Clapeyron-Thomson, nous calculons:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{289.6415}{425.5} \times 0.0000034425 \times 10333 = 0.02421 \text{ C°},$$

valeur qui ne diffère que de 0.57 pour 100 de la valeur trouvée directement:

$$\frac{dT}{dp} = 0.02435 \text{ C°}.$$

RÉSUMÉ.

Les recherches décrites dans ce mémoire ont été le moyen de contrôler expérimentalement la formule de Clapeyron-Thomson.

Désirant atteindre le plus haut degré de précision possible, j'ai fait une étude approfondie de tous les instruments, employés pour ce but, afin de pouvoir éliminer leurs fautes.

Les températures ont été déterminées à l'aide d'un ther-

momètre-étalon de M. Tonnelot dont l'étude complète a été faite au „Bureau International des Poids et Mesures"; en outre par deux thermomètres auxiliaires du même constructeur, comparés par moi à l'étalon.

Une idée heureuse nous suggéra un nouvel appareil pour la détermination de l'influence d'un changement de pression sur le point de fusion. Nous croyons pouvoir conclure, à cause des résultats obtenus, que cet appareil, auquel nous avons donné le nom de Manocryomètre, nous a mis en état de déterminer plus exactement $\frac{dT}{dp}$, que ce n'était le cas autrefois.

En nous écartant des méthodes usuelles, nous avons déterminé le quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ comme tel, et bien à l'aide d'un appareil, auquel on appliquera le mieux le nom de Calorimètre à acide acétique, en vertu de son analogie avec le calorimètre à glace de M. Bunsen. L'utilité de cet instrument a été contrôlée par les déterminations séparées des constantes $\sigma - \tau$ et r.

Le corps employé pour ces recherches c'est l'acide acétique, corps qui nous permet de déterminer $\frac{dT}{dp}$ dans des circonstances très avantageuses.

Enfin nous remarquons, qu'on ne peut douter de la pureté de l'acide acétique, à cause de la méthode d'épuration suivie.

Les constantes de ce corps, déterminées dans le cours de ces recherches, sont les suivantes:

Point de fusion: à pression normale (760 m.M.):

16.6713 C° (Therm. en verre dur)

ou 16.5965 C° (Therm. à hydrogène).

Densité de l'acide acétique à son point de fusion, en unités de la densité de l'eau à la même température:

1.05430.

En admettant 1.001096 pour le volume spécifique de l'eau à cette température, nous avons le

Poids spécifique de l'acide acétique liquide, à son point de fusion:

1.05315.

Par suite le

Volume spécifique . . . . . = 0.94953.

Changement de volume par la fusion de 1 K.G. en M^3, ou $\sigma - \tau$. . . . . = 0.00015955.

De là suit le

Volume spécifique de l'acide solide à son point de fusion. . . . . = 0.78998;

ou le

Poids spécifique de l'acide solide à son point de fusion. . . . . = 1.26585.

Chaleur de fusion, au point de fusion = 46.416 Cal.

$\frac{\sigma - \tau}{r}$, calculé. . . . . = 0.0000034374.

$\frac{\sigma - \tau}{r}$, déterminé directement à l'aide du calorimètre à acide acétique = 0.0000034425.

$\frac{dT}{dp}$, calculé. . . . . = 0.02421 C°.

$\frac{dT}{dp}$, observé à l'aide du manocryomètre = 0.02435 C°.

La différence entre ces deux dernières grandeurs est assez petite, pour qu'on puisse en conclure à la vérité de la formule Clapeyron-Thomson.

Laboratoire de M. E. Mulder *à Utrecht.*

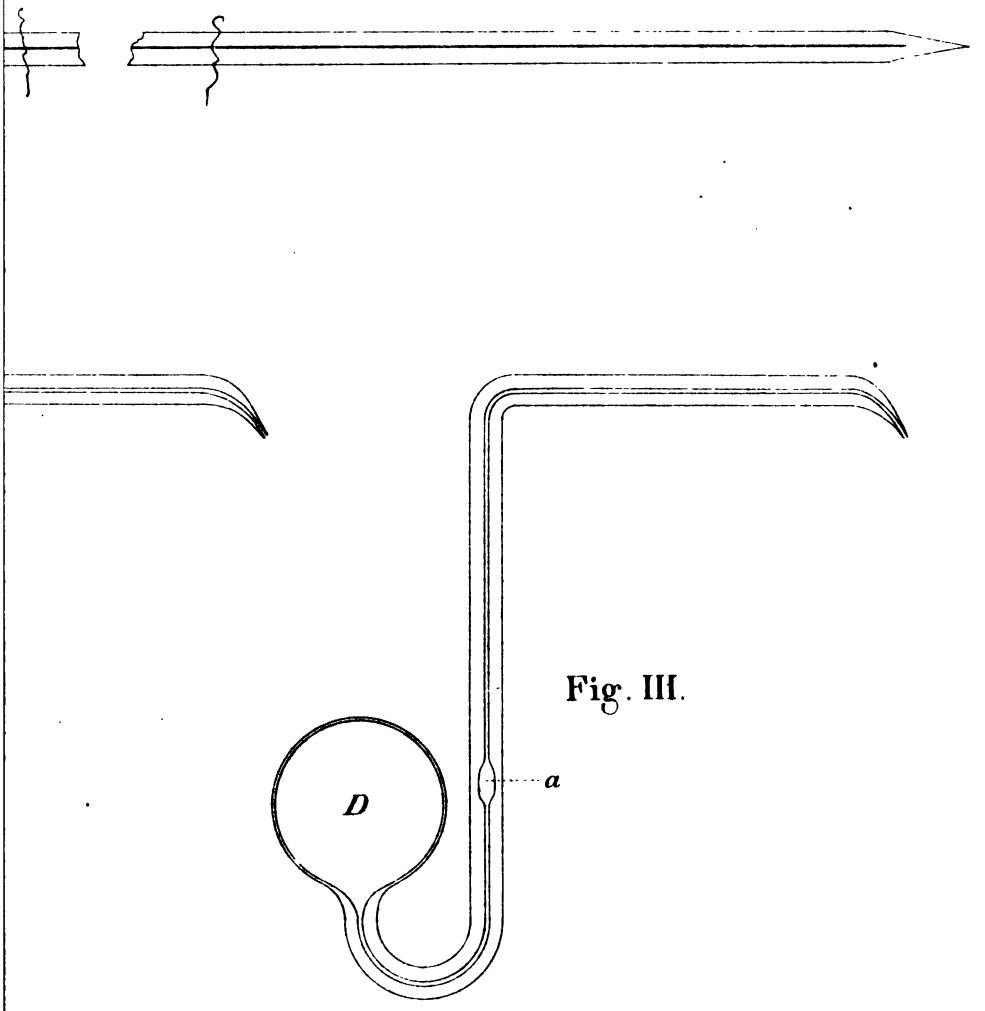


Fig. III.

a
I
t
b
fe
re
To
je
en
tie
nou
étu
Ici
miq

1)
Beijer
Amste
2) F

Sur la fermentation butylalcoolique et le ferment butylique,

PAR M. M. W. BEIJERINCK [1]).

L'alcool butylique normal semble être une matière assez répandue parmi les produits de la vie microbéenne. Je l'ai rencontré particulièrement dans la fermentation butyrique du sucre et dans une fermentation nouvelle que je veux appeler butylique, mais aussi comme produit accessoire de l'assimilation de deux autres microbes rencontrés dans le terreau de jardin. Ce que l'on a appelé jusqu'ici fermentation butylique, d'après l'exemple de M. A. FITZ [2]), n'est que la fermentation butyrique du sucre. Le ferment de celle-ci ressemble beaucoup à celui de la fermentation butylique. Tous deux peuvent se rapporter à un nouveau genre que je veux appeler Granulobacter, à cause de la richesse en granulose de ces espèces qui, par l'iode, se colorent partiellement en bleu. Ce n'est pas ici la place pour décrire ce nouveau genre et les quatre espèces principales que j'en ai étudiées; pour la description on peut consulter l'original. Ici je ne veux que donner un résumé de la biologie chimique du Granulobacter butylicum, le vrai fer-

---

1) Ueber die Butylalkoholgaehrung und das Butylferment, von M. W. BEIJERINCK. Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. (2e Sectie). Deel 1, n°. 10 (1893).

2) Ber. d. d. Chem. Gesellschaft. Bd. 15, p. 867. 1882.

ment de la fermentation butylique. Seulement je veux observer, que parmi ces espèces il y a encore une autre, plus amplement connue au point de vue chimique, nommément le ferment butyrique du lactate de chaux [1]) et qui peut être appelé Granulobacter lactobutyricum.

Le Granulobacter butylicum se trouve en compagnie du ferment de M. Fitz, le G. saccharobutyricum, sur la surface des grains de blé, d'où il entre dans la farine. Cependant j'ai trouvé un petit nombre d'espèces de grains où le G. butylicum se trouve ordinairement seul; ce sont surtout le Hordeum distichon nudum et le Hordeum vulgare himalyense, tous deux des grains d'orge sans glumelles. Le ferment butyrique du sucre étant très commun dans la terre des jardins, d'où il est sans doute apporté par le vent, sous forme de poussière sèche, sur la surface des épis de blé, il est probable que l'habitat originel du ferment butylique est aussi le sol, mais je n'ai pas réussi à en démontrer directement la présence. Pour l'étude de la fermentation butylique les grains mentionnés ci-dessus sont particulièrement recommandables, mais il faut observer qu'on obtient seulement de bons résultats avec des grains récoltés pendant l'été de l'année même où l'on fait les expériences. Plus tard il arrive bien souvent, qu'avec le même matériel on ne provoque que la fermentation butyrique. Il s'en suit que la meilleure manière de procéder est de cultiver les plantes dans son propre jardin pour être certain de n'avoir que des graines de l'année même des expériences, car je dois répéter qu'on n'est sur de bons résultats qu'avec de jeunes semences, et l'orge nue, étant une graine peu vulgaire, il est certainement assez rare de la rencontrer, dans le commerce, à l'état frais.

Je veux dans ce qui suit résumer mes observations sur la fermentation elle-même, sur la forme des bactéries qui s'y trouvent et le rapport de ces formes avec l'oxygène

---

1) Pasteur, Études sur la bière, p. 282. 1876.

libre, sur l'amylase secrété par notre ferment, sur sa composition chimique et sur son contenu en granulose, sur sa fonction réductrice, sur les différentes formes de l'anaërobiose, enfin sur la signification de la fonction-ferment en général.

Pour faire naître une première fermentation butylique brute, on procède comme suit: On prend environ 20 grammes de grains qu'on moud sans précautions extraordinaires. On jette la farine ainsi obtenue par petites portions dans environ 100 cM^3 d'eau bouillante contenue dans un récipient, chauffé sur un bain de sable, et cela de telle manière qu'on soit sûr que la quantité totale de la farine n'a pas subi l'ébullition, c'est-à-dire, qu'une très petite portion de toute la quantité n'a pas subi de température plus élevée que 95° C. Cette précaution est bien nécessaire, vu que les spores du ferment butylique meurent entre 95° et 100° C., à 100° C. sûrement après quelques secondes. Il va sans dire que beaucoup de spores sont détruites dans le procédé, ce qui ne fait rien, pourvu qu'un petit nombre survive. La chaleur détruit la plupart des autres organismes qui se trouvent dans la farine, notamment les ferments lactiques qui sont funestes à la fermentation butylique, mais qui meurent à environ 70° C. Si l'on a pris la quantité convenable d'eau et de farine, on obtient une masse de consistence pâteuse. Dans cette masse, gardée dans une étuve chauffée à 35° C., la formentation se déclare spontanément, après environ 48 heures, par le développement de gaz, par la liquéfaction de l'empois de la farine, et enfin par l'odeur particulière et agréable de l'alcool butylique. Outre le ferment butylique on trouve dans cette fermentation brute encore quelques autres bactéries dont les spores ont survécu à l'ébullition, surtout les formes connues sous le nom de Bacillus subtilis. Mais le nombre de ces espèces n'est pas grand, et leur végétation ne donne pas naissance à des sécrétions nuisibles au ferment butylique qui est une anaërobie, vivant dans la profondeur du vaisseau contenant la farine. En regard de cette inocuité des bactéries étrangères

pour notre ferment, il y a pourtant une exception pour le ferment butyrique, également une anaërobie, tout comme le ferment butylique. Quand cette espèce se trouve en nombre considérable sur les grains employés, ce qui est presque toujours le cas quand on fait usage de farine préparée de grains ordinaires, comme l'orge, le seigle ou le froment, ce ferment peut envahir la masse totale, en faisant complètement disparaître le ferment butylique et engendrant une fermentation butyrique.

La fermentation butylique brute, préparée comme il a été dit, est le point de départ pour la fermentation principale et pure dans le moût stérilisé. Cette opération nécessite l'usage de ballons qu'on peut remplir et infecter sans admission d'air, et d'où l'on peut recueillir le gaz sans difficulté. Les détails de cette opération, d'ailleurs très simple, peuvent être passés ici sous silence.

Le liquide à fermenter est le moût ordinaire des fabriques de levure pressée à 10° de Balling et presque neutre, ayant une acidité qui ne dépasse pas 0.5 cM^3 d'alcali normal sur 100 cM^3 de moût. Les moûts des brasseries, bien entendu ceux sans houblon, s'adaptent aussi à la fermentation butylique. Après que l'oxygène dissous est chassé par l'ébullition, l'infection s'opère à l'abri de l'air avec un peu de moût brut, décrit plus haut, en pleine fermentation, ou bien plus vieilli et après la sporulation du ferment. Il est bon de chauffer la matière qu'on emploie à 70° ou 80° C., quand les spores du ferment sont assez abondantes. On détruit par là les germes étrangers qui pourraient s'introduire du dehors. Cependant ce chauffage n'est pas nécessaire, quand on a pris soin de bien stériliser les outils ainsi que les mains. On peut infecter de même avec des colonies du ferment en cultures pures sur gélatine, ainsi qu'avec des bactéries séchées et préparées de la manière décrite plus bas. La fermentation principale se fait à 35° C., et dure environ 60 heures. Après ce temps un dégagement de gaz beaucoup plus lent s'achève encore pendant deux ou trois semaines.

L'alcool butylique se forme pendant la phase principale de la fermentation. Cette phase se caractérise en outre par une production profuse du zoogloëa du ferment butylique qui rend tout le contenu du ballon sémifluide et tellement muqueux, que le gaz développé ne peut échapper seul, mais se dégage par le col du ballon sous forme de mousse donse et visqueuse.

La masse de liquide qui quitte ainsi le ballon est très considérable, et peut atteindre jusqu'à la moitié de toute la quantité, et si l'on veut connaître le rendement de la fermentation en alcool butylique et la production en substance bactérielle on ne saurait négliger la masse échappée par le col du ballon.

La détermination quantitative de l'alcool est des plus simples. Après distillation du contenu du ballon et de l'eau du récipient des gaz, on sépare l'eau du destillat par le chlorure de calcium et soumettant l'alcool à une nouvelle destillation. On peut recueillir ainsi 1 à 2 °/₀ de la farine, employée pour faire le moût, en alcool butylique normal avec un point d'ébullition de 117° C.

Ce rendement est assez considérable et, si l'industrie avait besoin d'alcool butylique, la méthode de préparation décrite serait sans doute applicable quant à ce qui concerne les frais. Les autres produits de la fermentation sont l'acide carbonique et l'hydrogène; les acides organiques volatils manquent totalement. C'est par cette absence totale que le Granulobacter butylicum se distingue du ferment butyrique du sucre qui produit de l'alcool butylique tout comme le ferment butylique, mais en moindre quantité, et en outre de l'acide butyrique normal.

Quand une fermentation butylique est en pleine activité, on peut en précipiter totalement le zoogloëa au moyen d'alcool éthylique, ce qui a lieu quand la teneur en alcool atteint environ 70 °/₀. Les bactéries se contractent alors en une masse consistante très remarquable qui rappelle la fibrine du sang, et qui se laisse complètement rassembler au moyen d'une

tige de verre [1]). En pressant ensuite la substance entre deux plaques de verre, on en éloigne presque entièrement le liquide mère et, après l'avoir séchée, on obtient un corps brun très fragile que l'on pulvérise avec facilité. La poudre, vue sous le microscope, offre une magnifique image du ferment butylique; elle se colore en bleu foncé par l'iode. Les spores s'y trouvent encore vivantes, et c'est ce qui fait qu'on peut se servir de cette substance pour provoquer de nouvelles fermentations.

La masse séchée à l'air contient encore environ 15 °/₀ d'eau. Après la dessiccation à 110° C. on y trouve environ 4 °/₀ d'azote, ce qui correspond à 25 °/₀ de matière albuminoïde. Les meilleures variétés de levure pressée dans le commerce en contiennent le double. J'ai recueilli d'un litre de moût de 11 degrés de Balling environ 30 Grammes de bactéries fraîches, correspondant à environ 7 Grammes de substance séchée à l'air. Ce nombre est remarquable en ce que la même quantité de moût peut rendre tout à fait la même récolte en levûre de bière, cependant seulement quand on applique une aëration profuse.

A l'état sec les spores conservent leur vitalité pendant des années; j'ai obtenu de bonnes fermentations en 1892 avec des préparations de l'année 1887. Pour démontrer la présence ou l'absence de la vitalité dans les matériaux conservés, on procède ainsi. On prépare une pâte assez consistante de farine de seigle dans un verre d'eau, tout de la même manière comme si l'on voulait obtenir une fermentation butylique ou butyrique brute, avec cette seule et importante différence, qu'on fait bouillir la matière assez longtemps pour être certain que le tout soit complètement stérilisé et puisse être conservé sans la moindre altération aussi longtemps qu'on voudra. Dans la profondeur de cette

---

1) Avec le ferment butyrique je n'ai jamais réussi à effectuer la même précipitation; avec l'alcool éthylique on obtient dans les moûts fermentés butyriquement seulement des petits flocons muqueux distribués diffusement dans le liquide et très difficiles à rassembler.

masse encore chaude et complètement exempte d'air, on introduit au moyen d'une cuiller ou d'une spatule un peu de la matière dont on veut connaître la vitalité, et on l'expose à la température de 35° C. dans l'étuve. Si la vitalité existe encore, on observe après 12 ou 24 heures la formation de bulles de gaz, la masse se liquéfie de plus en plus, et change enfin en une fermentation butylique ordinaire.

Aussi bien les bactéries conservées que les zoogloëas fraîches et les colonies sur la gélatine de moût contiennent beaucoup d'amylase. La méthode la plus simple pour s'en convaincre est la suivante [1]). Au fond d'une boîte de verre on verse une mince couche de gélatine de 10 %, bouillie avec un peu d'amidon de pommes de terre. On dépose sur cette plaque, aprés la solidification, un peu de la substance dans laquelle on veut démontrer la présence de l'amylase, soit un peu de ferment butylique pulvérisé, soit une goutte d'une pleine fermentation. Après un ou deux jours l'amylase s'est diffusé dans un champ circulaire avec une rapidité correspondant à celle du peptone ou de la dextrine. Quand on verse alors une solution d'iode sur la surface de la plaque, on obtient un champ incolore correspondant à l'amylase sur le fond bleu de l'empois inaltéré. Si l'on opère dans une solution en eau d'amidon soluble, il est facile de démontrer qu'il ne se forme sous l'influence de l'amylase butylique point de glucose, mais seulement de la maltose et de la dextrine.

L'existence de la diastase, comme produit du ferment butylique, se révèle aussi à l'occasion de l'expérience, décrite plus haut, pour démontrer la vitalité ou la mort des bactéries conservées sèches. Car si l'on introduit la poudre du ferment dans n'importe quelle substance fermentescible, contenant de l'empois, à une température d'environ 60° C., il se montre tout-à-coup une liquéfaction rapide, parfaitement semblable à celle qui est causée par le malt d'orge. Aussi sous

---

1) Comparez ce Recueil T. 9, pag. 1, 1890.

d'autres aspects l'amylase butylique ressemble à celle du malt, particulièrement en ce qui concerne la température optimale du fonctionnement qui est pour toutes deux environ 60° à 65° C., et en ce qui concerne l'augmentation de leur activité par une très faible acidité, tandis que les amylases de la salive et du pancréas sont, au contraire, activées par une légère alcalinité du médium saccharifiant.

Parallèlement à la sécrétion de l'amylase à la surface des bactéries individuelles pendant la fermentation butylique, il se dépose à l'intérieur de leurs corps une quantité variable de granulose qui se colore en bleu par l'iode, ce qui montre l'indépendance et la parfaite séparation, dans les dimensions d'une seule bactérie vivante des organes sécrétoires des substances susdites. La présence de la granulose est un indice caractéristique pour l'anaërobiose du ferment. Elle ne se trouve que dans les clostridies du ferment, c'est-à-dire dans les individus qui se sont gonflés et qui ont pris la forme d'un fuseau, ce qui a principalement lieu dans les fortes fermentations et seulement quand l'oxygène est parfaitement absent [1]).

Il n'est pas facile d'extraire la granulose des bactéries; on peut pourtant obtenir un peu de cette substance en faisant bouillir les zoogloëas avec de l'eau, et en précipitant le liquide filtré avec de l'alcool. On procède mieux encore par la réaction de l'acide chlorhydrique concentré au froid, suivi par un lavage et une neutralisation avec le carbonate de soude. Après cette opération on peut extraire avec facilité par l'eau bouillante la granulose, rendue plus soluble par l'influence de l'acide chlorhydrique. La granulose obtenue semble parfaitement identique à celle de l'amidon de pommes de terre. Par l'amylase butylique, ainsi que par la diastase du malt elle est transformée en maltose, par la maltase de l'orge non germée en érythro-dextrine et en maltose. La maltose obtenue de ces différentes manières peut fermenter avec la levûre de bière.

---

1) Confrontez pourtant pag. 152 ci dessous.

Dans l'intérieur des bactéries butyliques, vieillies dans les fermentations finies, la granulose disparaît totalement à la fin, sans doute sous l'influence de l'amylase butylique qui pénètre les corps des bactéries mortes et transforme la granulose en sucre. L'exactitude de cette observation semble prouvée par le fait, que l'énumération des bactéries, d'après la méthode ordinaire avec l'haematomètre et d'après la méthode en gélatine, a démontré que les spores seulement onservent leur vitalité dans les moûts fermentés après trois mois et plus, tandis que les bactéries elles-mêmes meurent déjà plus tôt. Pourtant après une année je trouvai que les spores aussi étaient mortes. On voit que ces dernières sont bien mieux conservées sèches, quand on se rappelle, qu'il m'a été possible de provoquer la fermentation butylique en 1892 avec un zoogloëa, précipité et séché en 1887.

Un des caractères les plus remarquables de notre ferment, c'est sa relation avec l'oxygène libre. La fermentation ainsi que la propagation du ferment dans le moût de fermentation sont seulement possibles, si l'oxygène libre manque absolument, ou bien si la pression de ce gaz est réduite à un minimum extrêmement petit. Avec ces deux cas différents on trouve deux formes du ferment en correspondance intime, formes qui se reconnaissent au premier abord, et qui sont si différentes l'une de l'autre, que l'on pourrait les prendre pour deux espèces indépendantes.

J'ai nommé ces deux formes „la forme à oxygène" et „la forme clostridium". M. Trécul, le premier auteur qui semble avoir observé le Granulobacter et qui l'a décrit sous le nom d'Amylobacter, a déjà observé qu'il y a une grande différence entre les formes, ce qui lui donne l'occasion de distinguer une forme bacillaire qu'il nomme Amylobacter propre, une forme à têtard, Urocephalum, et une forme en fuseau, Clostridium[1]). Ce fut

1) Comptes rendus T. 61. p. 156, 436, 1865; T. 64, p. 513; 1867.

M. Nägeli qui déclara que ces trois formes appartiennent à une seule espèce 1), mais l'influence directe de l'oxygène sur l'origine de ces trois formes est restée inconnue jusqu'ici. Cette influence est pourtant très marquante et facile à observer. Pour l'exprimer en peu de mots on peut dire, que le ferment répond à l'absence absolue de l'oxygène avec sa forme en fuseau ou clostridium, et à l'oxygène d'une pression extrêmement petite avec la forme bacillaire. Si l'oxygène obtient une pression plus haute que ce minimum supportable, tout développement est entièrement entravé.

La forme à oxygène est une bacille assez mince et pas facile à distinguer du Bacillus subtilis, la différence microscopique étant seulement une légère granulation et la présence d'articules très courtes, alternant avec des articules longues, caractères qui manquent tous deux chez le Bacillus subtilis. La forme à oxygène est très mobile et ne se colore pas en bleu par l'iode, mais comme la plupart des autres bactéries en jaune brun. J'ai observé cette forme aussi bien dans les colonies sur gélatine de moût que dans les fermentations brutes et pures. Quand la quantité de l'oxygène est relativement abondante, bien qu'en mesure absolue encore très minime, la mobilité se perd tout à fait, les bactéries croissent alors très lentement et deviennent plus ou moins filiformes. Enfin, si la pression de l'oxygène dépasse la limite maximum, toute multiplication et fermentation cessent comme il a été dit auparavant.

La fermentation butylique commence toujours par un stade où la forme à oxygène a la supériorité. Ce commencement se caractérise par un développement très abondant de gaz dont la composition moyenne peut s'exprimer par $CO^2 + 4\,H^2$. Avec la disparition des dernières traces de l'oxygène et l'apparition correspondante de la forme Clostridium, le développement de l'hydrogène diminue, celui de

1) Bulletin de la Société botanique de France T. 12, p. 395; 1865.

l'acide carbonique croît jusqu'à la fin de la fermentation où l'analyse des gaz donne les quantités relatives $5\,CO^2 + H^2$. Il me semble, que ces nombres prouvent l'inadmissibilité d'une seule formule pour le procès de la fermentation, et que dans le chimisme de cette transformation du moût original la substance albuminoïde des bactéries elles-mêmes joue un rôle important.

La phase principale de la fermentation est caractérisée par l'abondance de la forme Clostridium du ferment dont la présence est l'indication de l'absence totale de l'oxygène libre. Les clostridies renferment pour la plupart une spore qui se trouve plus ou moins à l'extrémité, dans un espace bien circonscrit de l'intérieur qui forme une cavité ellipsoïdale entourant la spore dont la forme est ellipsoïdale aussi. Ce sont ces spores qui peuvent être chauffées pendant quelques secondes à 100° C. sans perdre leur vitalité, et dont la présence détermine la résistance du ferment à l'eau bouillante. C'est aussi pendant cette phase principale de la fermentation que la granulose s'accumule dans les clostridies et que la sécrétion de l'amylase est la plus active. Il s'en suit que tous ces processus physiologiques doivent être complètement indépendants de l'influence de l'oxygène libre.

Pourtant il serait erroné d'admettre que seulement l'oxygène en combinaison chimique ordinaire prend part aux fonctions vitales de notre ferment anaërobe. Une étude approfondie de la biologie de ce ferment montre au contraire, qu'il doit exister une relation toute particulière entre l'anaërobiose et l'oxygène. Cette relation exprimée en termes généraux est celle-ci : l'anaërobiose obligatoire et l'anaërobiose facultative dépendent de la présence de corps nutritifs facilement réductibles. Si ces corps manquent, la vie est impossible, ou possible seulement quand la nutrition est du reste très favorable et en présence de l'oxygène libre sous une petite pression. Cette dernière circonstance me semble particulièrement intéressante au point de vue physiologique, parce qu'elle montre que l'anaërobiose n'est pas un carac-

tère absolu, mais qu'il est relatif à la nature de corps nutritifs particuliers dont la présence dans la nature est souvent problématique. Les cultures aërobies du ferment butylique s'obtiennent le mieux à une basse température, c'est-à-dire à 10° ou 15° C., dans des solutions de glucose ou d'amidon, dans de l'eau de conduite additionnée de 0.05 °/₀ de biphosphate de potasse et de 1 °/₀ de peptone. La croissance y est très lente, mais on y trouve à la fin de petites clostridies avec spores et avec leur réserve en granulose, comme aussi un peu d'alcool butylique normal et point d'acide butyrique.

La troisième forme de l'anaërobiose, appelée par l'auteur l'anaërobiose temporaire, et qui se trouve par exemple dans les levures alcooliques ordinaires, ressemble bien plus à l'aërobiose, parce qu'elle exige après un petit nombre de multiplications cellulaires (vingt à trente dans la levure de bière) le renouvellement de l'oxygène libre, et il n'est pas douteux qu'elle dépende seulement d'une réserve de cet élément, accumulée dans le protoplasme de la cellule.

Cette dernière circonstance rend compte, jusqu'à un certain degré, pourquoi la fonction réductrice qui ne manque chez aucune espèce obligatoirement ou facultativement anaërobie, fait parfaitement défaut chez les levures alcooliques. Pour montrer la présence de la fonction réductrice dans le ferment butylique, on peut ajouter au moût, avant la fermentation et avant la stérilisation, du tournesol ou du sulfindigotate de sodium qui donnent naissance, par la réduction, à des chromogènes incolores dans le premier, colorées en jaune dans le second cas, et se colorant de nouveau à l'accès de l'air. Aussi toutes les autres espèces de microbes facultativement ou obligatoirement anaërobies se prêtent à cette expérience.

De ce qui précède nous voyons, qu'il n'y a pas de relation nécessaire entre les fonctions ferment et réductrice, tandis qu'une dépendance nécessaire existe certainement d'un côté entre le pouvoir ferment avec l'anaërobiose, d'un autre

côté entre l'anaërobiose facultative et obligatoire avec la fonction reductrice.

Jusqu'ici la signification biologique des fermentations n'avait pas encore été élucidée. Pourtant, si l'on considère la production de gaz libre comme le caractère principal des fermentations propremenites dites, et l'oxygène libre comme un élément nécessaire pour la continuité de la vie même chez les anaërobies de toutes les trois classes, il semble que le but des fermentations n'est pas obscur et peut être exposé ainsi. Les fermentations se rencontrant presque exclusivement dans des localités où l'oxygène libre manque plus ou moins complètement, et l'on observe invariablement que les gaz, engendrés par la fermentation, forment des bulles visqueuses dont les parois consistent dans les ferments eux mêmes, et que ces bulles ascendants dans les masses en fermentation échappent dans l'athmosphère en exposant les microbes a l'influence de l'air. C'est ce qui semble être précisement le but à atteindre: la signification biologique de la production de gaz, c'est à dire de la fermentation elle même, est de transporter mécaniquement les microbes originateurs vers les surfaces libres où l'oxygène trouve accès. On comprend d'après cette hypothèse, pourquoi l'hydrogène dont la production et l'élimination signalent une grande dépense en énergie, est pourtant un produit de fermentation presque aussi commun que l'acide carbonique, car la légèreté de ce corps l'adapte tout spécialement au mouvement des bulles et de la mousse.

Une expérience de cours,

PAR M. L. E. O. DE VISSER.

La démonstration de l'influence exercée sur le point de fusion par un changement de pression ne se fait presque jamais dans un cours de physique ou de chimie. Il faut attribuer ce fait à la disposition assez compliquée des appareils dont on a besoin pour ce but.

Dans le cours des recherches, décrites dans mon mémoire intitulé: „Expériences avec le Manocryomètre" [1]), je pus me convaincre, qu'on peut très bien démontrer cette influence, du moins qualitativement, à l'aide d'une disposition fort simple.

On ce procure un tube étroit à parois très-fortes (p. e. le rayon du tube = 1 m.m.; l'épaisseur des parois = 6 m.m.). On soude à la lampe l'une des extrémités, et on étire l'autre en ayant soin de laisser les parois aussi fortes que possible, le tout ne dépassant pas une longueur de 15 c.m..

L'expérience fut faite avec de l'acide acétique pur, corps qui se prête très bien à cette démonstration, en vertu de son point de fusion (environ 16.6 C°, température facile à

---

1) Ce Receuil, T. XII, p. 101.

obtenir), et du changement assez notable de cette constante par une variation de la pression :

$$(0.024353\ p + 0.00000936\ p^2)\ C^\circ$$

p indiquant le changement de pression en atmosphères.

Le tube est plongé entièrement dans de l'acide acétique pur, contenu dans une éprouvette, de façon que l'acide recouvre l'extrémité capillaire. On fait le vide et on rétablit ensuite la pression atmosphérique. Cette manipulation se répète quelques fois; on réussit de cette manière à faire sortir du tube la dernière trace d'air.

On retire le tube de l'éprouvette que l'on bouche de nouveau par un bouchon en caoutchouc, muni d'un trou, par lequel on fait entrer l'extrémité capillaire du tube dans l'acide acétique. On refroidit la partie non-étirée du tube en la recouvrant par de ouate imbibée d'éther. L'acide contenu dans le tube finira par se solidifier en diminuant considérablement de volume, ce qui entraîne une absorption ultérieure d'acide.

La plus grande partie rendue ainsi solide, on retire le tube du bouchon, tout en laissant intacte l'enveloppe de ouate. L'acide se contractera par un refroidissement prolongé, et l'air entrera dans la partie étirée du tube. C'est alors le moment de souder le tube capillaire à la lampe, ce qui se fait sans difficultés. Voilà l'appareil qui nous met en état de démontrer qualitativement le phénomène si important, prédit par la théorie de J. Thomson.

On suspend le tube à un fil et on le fait immerger dans de l'eau contenue dans un vase en verre en forme de gobelet, reposant sur un bain joseph qu'on chauffe graduellement. Un thermomètre, mis presqu'en contact avec le tube, indique la marche de la température.

Aussitôt que la température dépassera le point de fusion de l'acide acétique, celui-ci ne tardera pas à se fondre; il se trouvera sous une pression progressive à cause de l'augmentation en volume qui accompagne ce phénomène. Par là

le point de fusion de l'acide, resté encore solide, s'élèvera, et l'acide restera dans l'état solide à une température où, sous pression normale, il aurait été déjà fondu.

J'ai réussi une fois, en opérant ainsi, d'élever la température de fusion de l'acide acétique jusqu'à 40.5 C°.; à ce moment le tube ne put plus résister à la pression, éclata avec un petit coup sec, et fut réduit en une poudre de petits fragments de verre sans entraîner de dommage pour le thermomètre qui s'y trouvait de côté.

La pression à cette température se calcule à environ 1000 atmosphères.

Les tubes qui cèdent à une pression moins élevée ne montrent souvent qu'une fente le long du tube.

Laboratoire de M. E. Mulder *à Utrecht.*

Schiedam, Juillet 1893.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Recherches réfractométriques,

PAR M. J. F. EIJKMAN.

Depuis quelques années j'ai étudié la possibilité de distinguer par la méthode optique des cas d'isomérie qui se présentent dans les corps avec double liaison de carbone, et qui peuvent être considérés tantôt comme kénomères, tantôt comme stéréomères. Dans la littérature on en trouve plusieurs, pour lesquels la nature kénomérique est adoptée par des chimistes éminents, en se basant sur des faits expérimentaux, tandis que d'autres semblent enclins à les enrégistrer parmi les stéréomères (voir MEYERHOFER, Stéréochimie). Ceci est le cas e. a. pour les dérivés allyliques et propényliques du benzène, les acides $\alpha.\beta$ et $\gamma.\delta$ hydrosorbiques, et les acides $\alpha.\beta$ et $\gamma.\delta$ hydropipéridiques.

Quant aux dérivés allyliques, comme l'apiol, le chavicol, l'eugénol, le safrol etc., et leurs isomères (l'isapiol, l'anéthol etc.), les travaux de M.M. TIEMANN, CIAMICIAN, WAGNER etc. ont beaucoup contribué à faire accepter les formules kénomériques:

$$X . CH_2 . CH : CH_2 \text{ et } X . CH : CH . CH_3.$$

Les premiers donnent par oxydation avec le permanganate de potasse des quantités considérables de l'acide (homo) correspondant $X . CH_2 . COOH$, ce qui n'est pas le cas pour les isomères propényliques qui, au contraire, fournissent plus facilement les aldéhydes $X . COH$ et les acides cétoniques $X . CO . COOH$ correspondants.

Par oxydation moins énergique les premiers donnent un glycol qui diffère de celui dérivant de l'isomère propénylique, en ce qu'il est converti par une oxydation prolongée en un acide $X . CH_2 . COOH$, contenant le groupe CH_2 intact.

Il ne me semble pas admissible que ces faits soient restés inconnus aux auteurs de l'ouvrage sus-dit, et si néanmoins ils s'expriment en faveur de la nature stéréomérique, on pourrait s'attendre à trouver une explication des faits mentionnés, assez plausible, en adoptant les formules stéréomériques :

$$\begin{array}{c} XCH \\ \| \\ CH_3CH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} HCX \\ \| \\ CH_3CH \end{array} .$$

Ces formules, il est vrai, laissent prévoir l'existence de deux glycols isomères (mélanges inactifs racémiques)

$$\begin{array}{c} X\ CHOH \\ | \\ CH_3CHOH \end{array} \begin{array}{c} -+ \\ \\ -+ \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} -+ \\ \\ +- \end{array} ,$$

cependant la formation d'un acide homo $X . CH_2 . COOH$ par oxydation continue reste peu probable, à moins d'admettre un déplacement des groupes α OH et β H dans l'un des deux cas, causé par la situation stéréomérique différente des substituants.

Or on pourrait se figurer, ce qui cependant au point de vue chimique semble peu justifiable, que le procès d'oxydation cause dès le début la suppression de la double liaison par l'addition des éléments de l'eau, et l'entrée d'un atome d'oxygène dans la position β trans, par rapport au groupe X, de sorte que de

$$\begin{array}{c} CH_3CH \\ \| \\ XCH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} HCCH_3 \\ \| \\ XCH \end{array}$$

résultent

$$\begin{array}{c} CH_3\ C(O)H(H) \\ | \\ XCH(OH) \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} HC(OH)CH_2(O)H \\ | \\ XCH(H) \end{array}.$$

On arrive alors aux mêmes produits, glycols, homoacides etc., qu'avec la notation kénomérique, et le procès d'oxydation perdrait par là toute valeur pour la question proposée.

Sans insister pour le moment sur de telles considérations, elles laissent pourtant la porte ouverte à deux interprétations bien distinctes, et il sera dans beaucoup de cas très difficile de résoudre le problème par voie chimique. Il serait donc d'une assez grande importance, que l'examen optique permît de se décider pour l'une des deux interprétations.

Or j'avais trouvé dans nombre d'isomères, considérés généralement comme kénomères, des différences considérables entre les constantes optiques, tandis qu'on n'en avait pas trouvé dans les éthers fumariques et mésaconiques et leurs isomères qui sont considérés ordinairement comme stéréomères. Il me semblait donc bien probable, que dans beaucoup de cas les constantes optiques pourraient servir de critérium entre les kénomères et les stéréomères.

L'examen optique de plusieurs isomères, appartenant aux acides gras non saturés, tels que les acides tiglique et angélique, oleïque et élaïdique, érucique et brassidique, ainsi que de l'acide cinnamique et de ses isomères (atropique, isocinnamique, homococaïque) et de même de quelques-uns de ses congénères: les acides méthylcinnamique, phénylcinnamique et benzalmalonique, prouvait qu'il peut donner des indications bien utiles, mais en même temps, qu'il doit être étendu sur un plus grand matériel que celui dont je dispose pour le moment, pour que l'on puisse en tirer des conclusions générales. D'ailleurs les résultats obtenus jusqu'ici prouvaient la nécessité d'étendre ces investigations dans

plusieurs autres directions, touchant de près les principes fondamentaux, sur lesquels repose l'application de la méthode réfractométrique.

C'est de l'équivalent de réfraction et de dispersion de l'homologie (CH_2), que traite la communication présente.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus pour les acides gras non saturés [1]).

Dans la 1e colonne sont réunies les densités (eau de $4^0 = 1$, vac.), les températures et le volume moléculaire $V.M = \frac{PM}{d}$,

" " 2e les indices de réfraction pour la raie β du spectre de l'hydrogène, et les réfractions moléculaires calculées d'après les formules

$$(n - 1)\ VM \text{ et } \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\ VM,$$

" " 3me les mêmes données pour la raie α,

" " 4me la dispersion $\beta - \alpha$ et les dispersions moléculaires d'après les formules n et n^2,

" " 5me l'indice de réfraction et les réfractions moléculaires pour une raie d'onde infiniment grande (A), calculés de β et α d'après la formule de Cauchy à deux membres,

" " 6me la réfraction moléculaire calculée au moyen des constantes usitées pour les formules $(A - 1)\ VM$ et $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\ VM$.

---

1) L'acide acrylique fut obtenu par congélation fractionnée d'un échantillon assez pur du commerce, l'acide crotonique par distillation e vacuo de l'acide commercial. Pour les acides angélique et tiglique, je dois des échantillons purs à M. le Prof. Franchimont. L'acide $\beta.\gamma$ hydrosorbique fut obtenu par réduction de l'acide sorbique, tandis qu'un petit échantillon de l'acide $\alpha.\beta$ hydrosorbique me fut donné par M. le Prof. Fittig. Les acides $C_{11} - C_{18}$ furent obtenus par congélation fractionnée et distillation e vacuo des acides commerciaux, tandis que les acides érucique et brassidique sont des échantillons parfaitement purs que je dois à la bonté de M.M. les Prof. Liebermann et Stohmann.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Densité Température Vol. moléculaire.	$N\beta . (\beta - 1) . VM . \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} VM$	$N\alpha . (\alpha - 1) . VM . \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2} VM$	$N\beta - N\alpha . (\beta - \alpha) VM . \left(\frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} - \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2}\right) VM$	$N_A . (A - 1) VM . \frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} VM$	Réfraction moléculaire calculée d'après les constantes usitées.

Acide acrylique.

$C_3H_4O_2$ (PM = 72). $CH_2 : CH . COOH$.

1.0621	1.43313	1.42142	0.01171	1.40717	
16°	29.37	28.57	0.80	27.61	27.74
67.8	17.63	17.21	0.42	16.70	16.81

1. Acide méthacrylique (Brühl).

$C_4H_6O_2$ (PM = 86). $CH_2 : C(CH_3) . COOH$.

1.0153	1.43959	1.42815	0.01144	1.41400	
20°	37.23	36.27	0.96	35.07	35.18
84.7	22.30	21.80	0.50	21.16	21.28

2. Acide crotonique.

$CH_3 . C(H) : C(H) . COOH$.

0.9730	1.43822	1.42556	0.01266	1.41015	
72°	38.74	37.62	1.12	36.26	35.18
88.4	23.22	22.63	0.59	21.91	21.28

1. Acide angélique.

$C_5H_8O_2$ (PM = 100). $HC(CH_3) : C(CH_3) . COOH$.

0.9539	1.43937	1.42755	0.01182	1.41316	
76°	46.06	44.82	1.24	43.32	42.62
104.84	27.60	26.95	0.65	26.15	25.75

2. Acide tiglique.

$CH_3C(H) : C(CH_3) . COOH$.

0.9641	1.44536	1.43297	0.01239	1.41789	
76°	46.20	44.91	1.29	43.35	42.62
103.73	27.63	26.96	0.67	26.13	25.75

3. Acide allylacétique (Gladstone) [1]).

$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . COOH$

0.9903	1.4411	1.4312	0.0099	1.4192	
7.5°	44.54	43.54	1.00	42.33	42.62
100.98	26.67	26.15	0.52	25.51	25.75

1. Acide $\beta.\gamma$ hydrosorbique.

$C_6H_{10}O_2$ (PM = 114). $CH_3 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . COOH$.

0.964	1.4459	1.4365	0.0094	1.4251	
23°	52.73	51.62	1.11	50.27	50.06
118.26	31.53	30.95	0.58	30.25	30.22

2. Acide $\alpha.\beta$ hydrosorbique [2]).

$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . COOH$.

0.972	1.4636	1.4506	0.0130	1.4335	
22.5°	54.37	52.85	1.52	50.84	50.06
117.28	32.34	31.56	0.78	30.51	30.22

Acide undécylénique.

$C_{11}H_{20}O_2$ (PM = 184).

0.9072	1.45524	1.44642	0.00882	1.43569	
24°	92.33	90.54	1.79	88.37	87.26
202.82	55.06	54.13	0.93	53.00	52.57
0.8653	1.43380	1.42521	0.00859	1.41475	
79.9°	92.25	90.42	1.83	88.20	87.26
212.66	55.35	54.40	0.96	53.23	52.57

1. Acide oleïque.

$C_{18}H_{34}O_2$ (PM = 282).

0.8998	1.47115	1.46214	0.00901	1.45117	
11.8°	147.66	144.84	2.82	141.39	139.34
313.40	87.63	86.19	1.44	84.41	83.86
0.8540	1.44606	1.43753	0.00853	1.42715	
78.4°	147.29	144.48	2.81	141.05	139.34
330.21	88.07	86.50	1.43	84.81	83.86

---

1) Calculé de n_H et n_α (Journ. Chem. Soc. LIX et LX).

2) Parce que je n'avais que 0.150 gr. à ma disposition, l'acide fut examiné en solution de 70.1 % dans l'acide $\beta\gamma$ hydrosorbique. Les chiffres obtenus n'ont donc qu'une valeur approximative; je les cite seulement pour montrer la grande différence entre les dispersions des acides $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$.

2. Acide elaïdique.

0.8505	1.44425	1.43583	0.00842	1.42558	
79.4°	147.30	144.51	2.79	141.11	139.34
331.57	88.11	86.67	1.44	84.88	83.86

1. Acide érucique.

$C_{22}H_{42}O_2$ (PM = 338).

0.8602	1.45543	1.44704	0.0839	1.43683	
55.4°	178.95	175.66	3.29	171.64	169.10
392.93	106.70	105.00	1.70	102.91	101.74

2. Acide brassidique.

0.8585	1.45459	1.44615	0.00844	1.43588	
57.1	178.98	175.65	3.33	171.61	169.10
393.71	106.74	105.02	1.72	102.92	101.74

En comparant d'abord les valeurs de réfraction moléculaire trouvées et calculées, on observe une très bonne concordance chez les acides acrylique, méthacrylique, allylacétique et $\beta.\gamma$ hydrosorbique, tandis que chez les autres la valeur trouvée est sensiblement plus élevée, surtout pour les termes avancés de la série, où cet excès atteint et même surpasse la valeur de deux unités (valeur d'une double liaison d'après la formule (A — 1) V M) [1]). On serait enclin d'en tirer la conclusion erronnée de la présence d'au moins deux liaisons doubles dans les acides oléïque, brassidique et leurs isomères. Afin de poursuivre les causes de ces diver-

1) Les valeurs trouvées et calculées d'après les deux formules (A — 1) V M et $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ V M donnent des différences qui, exprimées en tant pour cent, sont tout à fait analogues. Plusieurs substances exigeant un examen à température élevée, et la formule en A^2 ne se montrant pas aussi indépendante de la température que la première (en A), il sera principalement question dans ce traité de la formule (A — 1) V M. Les valeurs trouvées avec cette formule à une température de 80° sont sans exception plus basses $\left(\text{de}\frac{1-3}{1000}\right)$ que celles à la température ordinaire, et cette fraction semble augmenter avec le nombre des groupes CH_2. Le contraire a lieu avec la formule en A^2; aussi sans exception elle donne pour 80° des valeurs trop élevées $\left(\text{de}\frac{6-1}{1000}\right)$, et cette fraction semble plutôt diminuer avec le nombre des CH_2 croissant.

gences qui peut-être devaient être attribuées à la différente position de la double liaison (kénomérie), j'ai examiné de même plusieurs acides saturés de la série grasse.

Voici les résultats [1]):

Acide propionique.

$C_3H_6O_2$ (PM = 74).

0.9985	1.39419	1.38739	0.00680	1.37911	
14°	29.21	28.71	0.50	28.10	28.32
74.11	17.73	17.46	0.27	17.13	17.26
0.9292	1.36650	1.36023	0.00627	1.35260	
78.8°	29.19	28.69	0.50	28.08	28.32
79.64	17.86	17.59	0.27	17.25	17.26

1. Acide butyrique.

$C_4H_8O_2$ (PM = 88).

0.9599	1.40512	1.39811	0.00701	1.38958	
19.1	37.14	36.50	0.64	35.71	35.76
91.68	22.48	22.13	0.35	21.71	21.73
0.8983	1.37852	1.37205	0.00647	1.36417	
80.9°	37.08	36.44	0.64	35.67	35.76
97.96	22.62	22.27	0.35	21.85	21.73

2. Acide isobutyrique.

0.9487	1.39844	1.39166	0.00678	1.38341	
19.8°	36.96	36.33	0.63	35.57	35.76
92.76	22.41	22.07	0.34	21.66	21.73
0.8858	1.37171	1.36535	0.00636	1.35761	
80.1°	36.93	36.30	0.63	35.53	35.76
99.35	22.56	22.22	0.34	21.79	21.73

Acide heptylique.

$C_7H_{14}O_2$ (PM = 130).

0.9186	1.42937	1.42198	0.00739	1.41299	
17.2°	60.76	59.72	1.04	58.45	58.05
141.52	36.51	35.96	0.55	35.29	35.14
0.8669	1.40461	1.39770	0.00691	1.38929	
79.1°	60.68	59.64	1.04	58.38	58.05
149.96	36.72	36.17	0.55	35.49	35.14

---

1) Les acides C_3 — C_9 furent obtenus par distillation fractionnée des acides du commerce (KAHLBAUM), les acides C_{12} — C_{17} par congélation fractionnée ou par cristallisation fractionnée de l'éther de pétrole ou du benzène pur, et par distillation e vacuo.

Acide nonylique.

$C_9H_{18}O_2$ (PM = 158).

0.9100	1.44063	1.43302	0.00761	1.42376	
14.5°	76.51	75.19	1.32	73.58	72.93
173.63	45.82	45.13	0.69	44.28	44.08
0.8559	1.41323	1.40614	0.00709	1.39751	
83.5°	76.28	74.97	1.31	73.38	72.93
184.60	46.05	45.36	0.69	44.51	44.08

Acide laurique.

$C_{12}H_{24}O_2$ (PM = 200).

0.8495	1.42474	1.41749	0.00725	1.40867	
78.5°	100.00	98.29	1.71	96.21	95.28
235.43	60.17	59.27	0.90	58.03	57.49

Acide palmitique.

$C_{16}H_{32}O_2$ (PM = 256).

0.8465	1.43458	1.42719	0.00739	1.41820	
75.8°	131.43	129.19	2.24	126.48	125.04
302.42	78.85	77.68	1.17	76.25	75.37

Acide stéarique.

$C_{18}H_{36}O_2$ (PM = 284).

0.8428	1.43664	1.42924	0.00740	1.42023	
79.6°	147.14	144.64	2.50	141.61	139.92
336.97	88.22	86.92	1.30	85.32	84.31
0.8250	1.42663	1.41940	0.00723	1.41060	
105.8°	146.87	144.38	2.49	141.35	139.92
344.23	88.32	87.01	1.31	85.40	84.31

Acide cérotique.

$C_{27}H_{54}O_2$ (PM = 410).

0,8359	1.44400	1.43637	0.00763	1.42708	
79°	217.78	214.03	3.75	209.48	206.88
490.49	130.29	128.34	1.95	125.96	124.54

Ce tableau montre clairement que les mêmes proportions existent chez les acides saturés et les acides non saturés. L'excès dont il était question se montre p. e. pour l'acide stéarique exactement égal à celui des acides isologues non saturés, les acides oléïque et élaïdique.

	(A — 1) VM		Différence.
	trouvé.	calculé.	
Acide stéarique (à ca 80°)	141.61	139.92	1.69
„ oleïque „	141.05	139.34	1.71
„ élaïdique „	141.11	139.34	1.77

Il s'ensuit que cet excès chez les acides élevés de la série non saturée n'a aucun rapport avec la position de la double liaison.

Si, afin de mieux comparer, nous corrigeons pour la température ordinaire les valeurs obtenues pour des températures élevées nous trouvons, en acceptant les chiffres de M. Landolt (Tabl. d. Landolt et Bornstein) pour les acides formique et acétique :

	I.	II.	III.	IV.	V.
	(A — 1) VM.			Différence pour CH_2.	Valeur de H—COOH.
	Trouvé.	Correction.	Corrigé.		
Acide formique . .	13.61	—	13.61		13.61
				7.08	
„ acétique . .	20.69	—	20.69		13.10
				7.41	
„ propionique	28.10	—	28.10		12.92
				7.61	
„ n. butyrique	35.71	—	35.71		12.94
				$22.74 = 3 \times 7.58$	
„ heptylique .	58.45	—	58.45		12.92
				$15.13 = 2 \times 7.57$	
„ nonylique. .	73.58	—	73.58		12.87
				$22.82 = 3 \times 7.61$	
„ laurique . .	96.21	$+ \frac{2}{1000}$	96.40		12.92
				$30.40 = 4 \times 7.60$	
„ palmitique .	126.48	$+ \frac{2.5}{1000}$	126.80		12.96
				$15.17 = 2 \times 7.59$	
„ stéarique . .	141.61	$+ \frac{2.5}{1000}$	141.97		12.96
				$68.25 = 9 \times 7.58$	
„ cérotique . .	209.48	$+ \frac{3.5}{1000}$	210.22		12.91

D'après les chiffres réunis dans la colonne IV de ce tableau, la valeur de l'homologie (CH_2) se montre abaissée seulement entre les membres initiaux de la série (7.08 entre les acides acétique et formique, 7.41 entre les acides propionique et acétique), pour paraître assez constante pour les membres plus élevés.

En prenant la somme des différences entre les réfractions moléculaires des termes élevés et celle de l'acide propionique, nous trouvons pour

$$72 \times CH_2 = 546.47, \text{ d'où l'on déduit } CH_2 = 7.59.$$

En soustrayant la valeur de l'acide butyrique normal, le même calcul donne

$$65\, CH_2 = 493.16 \text{ ou } CH_2 = 7.587.$$

Les chiffres réunis dans la colonne V représentent les valeurs du groupe H — COOH, obtenues en soutrayant pour chaque CH_2 la valeur moyenne 7.589, celle-ci étant considérée provisoirement comme constante dans tous les membres de la série. Elles vont en décroissant seulement dans les deux premiers membres de la série, pour devenir constantes dans les termes avancés. En tant qu'on puisse considérer les équivalents de réfraction comme constants, il faut donc accepter pour CH_2 la valeur 7.589, pour H . COOH en moyenne 12.92, et attribuer les divergences des termes initiaux à une cause perturbatrice quelconque. Ces valeurs diffèrent cependant tellement de celles qui sont calculées d'après les constantes usitées $CH_2 = 7.44$ et H . COOH = 13.44, qu'il me semblait intéressant de les vérifier dans d'autres séries homologues.

Le tablau suivant donne les résultats obtenus pour quelques alcools primaires normaux [1]).

---

1) L'alcool éthylique fut obtenu par rectification de l'alcool absolu du commerce sur de la chaux vive et distillation dans une atmosphère sèche. Les nombres trouvés sont de 1 pour cent plus élevés que ceux de M. LANDOLT (Tabl. de LANDOLT et BÖRNSTEIN), ce qui sans doute doit être attri-

Alcool éthylique.

C_2H_6O (PM = 46).

0.7963	1.36890	1.36287	0.00603	1.35553	
12.9°	21.31	20.96	0.35	20.54	20.17
57.77	13.03	12.84	0.19	12.61	12.54

Alcool heptylique.

$C_7H_{16}O$ (PM = 116).

0.8235	1.43079	1.42343	0.00736	1.41447	
16.5°	60.68	59.65	1.03	58.39	57.37
140.86	36.45	35.90	0.55	35.22	34.89

Alcool cétylique.

$C_{16}H_{34}O$ (PM = 242).

0.7984	1.43353	1.42614	0.00739	1.41714	
79.7°	131.41	129.17	2.24	126.44	124.33
303.11	78.86	77.69	1.17	76.25	75.12

Si nous appliquons la même correction de température pour l'alcool cétylique que pour l'acide isologue, l'acide palmitique, le calcul donne

Alcool cétylique — Alcool éthylique

$$= 14\ CH_2 = 126.76 - 20.54 = 106.22,$$

d'où l'on déduit $CH_2 = 7.587$, absolument le même chiffre que celui trouvé pour les acides.

En adoptant les réfractions moléculaires, calculées d'après les dates pour l'eau et l'alcool méthylique (Tabl. LANDOLT et BÖRNSTEIN), le tableau suivant montre ensuite une parfaite analogie avec ce qui a été trouvé pour les acides, concernant la variabilité de la valeur de l'homologie, en ce que

---

bué à une teneur en eau dans l'échantillon de M. LANDOLT, parce qu'il donne pour la densité le chiffre 0.800 à 20°, ce qui correspond à un alcool d'environ 95 pour cent. L'élévation de la densité et l'abaissement de l'indice de réfraction, causés par le contenu en eau, agissent dans le même sens, c'est à dire abaissent tous les deux la réfraction moléculaire de l'alcool.

L'alcool heptylique fut obtenu par distillation fractionnée de l'alcool heptylique du commerce (KAHLBAUM), tandis que l'alcool cétylique fut purifié par cristallisation réitérée dans de l'éther de pétrole et par distillation e vacuo.

seulement les membres initiaux de la série donnent une valeur différente et abaissée entre l'alcool méthylique et l'eau (7.1), tandis que pour les autres elle reste assez constante, ce qui revient au même, en considérant la valeur de l'homologie comme une constante dans tous les termes, que la réfraction de l'eau est constante dans tous les membres de la série et égale à 5.33 (col. IV), à l'exception du premier membre où elle est augmentée à 5.83.

	(A — 1) VM.	Différence pour CH_2.	Réfraction de H — OH.
Eau [1]	5.83		5.83
		7.1	
Alcool méthylique [1].	12.93		5.34
		7.61	
„ éthylique . . .	20.54		5.36
		$37.85 = 5 \times 7.57$	
„ heptylique . .	58.39		5.27
		$68.37 = 9 \times 7.59$	
„ cétylique . . .	126.76		5.34

En outre il est très remarquable, que les valeurs réfractométriques moléculaires pour β, α et A de l'alcool cétylique sont absolument identiques avec celles de l'acide isologue, l'acide palmitique; l'alcool et l'acide heptylique ne montrent qu'une petite différence qui reste cependant entre les limites de l'erreur expérimentale, tandis que les constantes usitées exigent une différence de $H.COOH - H.CH_2.OH = 13.44 - 12.73 = 0.71$. Cette différence n'existe en réalité qu'entre les termes initiaux des deux séries isologues, l'acide formique et l'alcool méthylique, et s'évanouit à peu près pour les membres voisins en C_2 et C_3. Nous avons vu que dans la série homologue, commençant avec l'eau, l'alcool méthylique montre déjà une réfraction normale 12.93, et c'est bien exactement le chiffre que nous avons trouvé pour

1) D'après les tabl. de MM. LANDOLT et BÖRNSTEIN.

la valeur de H . COOH pour les membres élevés de la série des acides gras en partant de l'acide propionique.

Nous pouvons donc conclure que les réfractions et les dispersions moléculaires des groupes $H.CH_2.OH$ et H . COOH sont égales, et que ce n'est qu'à cause d'un moment perturbateur agissant sur les membres initiaux, qu'on y trouve une divergence.

Quant aux hydrocarbures saturés normaux C_nH_{2n+2}, je n'avais à mon grand regret aucun spécimen à ma disposition avec une teneur élevée en CH_2. Je me suis donc contenté pour le moment d'examiner un échantillon de paraffine commerciale, ayant un point de fusion situé à environ 70°, que je soumis à des cristallisations réitérées dans de l'essence de pétrole. Pour ce corps j'adoptai la formule moyenne $C_{30}H_{62}$ [1]).

$C_{30}H_{62}$ (PM = 422). Paraffine.

0.7635	1.42996	1.42254	0.00742	1.41351	
105.4°	237.65	233.55	4.10	228.56	225.78
552.72	142.81	140.62	2.19	137.98	136.14

Si nous empruntons aux données obtenues pour l'acide stéarique à 105° la correction pour la température qui s'élève pour cet acide à $\frac{4.4}{1000}$, nous pouvons fixer approximativement la correction pour la paraffine, vu la très grande teneur en CH_2, à $\frac{5}{1000}$, ce qui donne pour la réfraction moléculaire corrigée à la température ordinaire :

$C_{30}H_{62} = 229.70$. En soustrayant la réfraction moléculaire

trouvée pour $C_6H_{14} = 47.59$ [2])

nous trouvons $24\ CH_2 = 182.11$

1) Il me semble superflu d'élucider pourquoi pour des membres d'une série homologue à très grande teneur en CH_2, et notamment dans le cas spécial d'hydrocarbures, il est bien indifférent pour notre but, si l'on adopte une formule moyenne qui, par rapport au nombre des CH_2, soit prise un peu trop élevée ou trop basse.

2) Brühl (Tabl. Landolt et Börnstein).

ou $CH_2 = 7.588$, c'est à dire encore le même chiffre que celui trouvé dans les cas précédents.

Aussi les données réunies dans l'aperçu suivant montrent, qu'à l'exception seulement des termes initiaux, la valeur de l'homologie est assez constante:

	(A — 1) VM.		Différence pour CH_2.	Valeur pour H — H.
Hydrogène [1]) .	3.1	gaz.		3.1
			6.6	
Méthane [1]). . .	9.7	gaz.		2.11
			5×7.578	
Héxane	47.59	liq.		2.06
			24×7.588	
$C_{30}H_{62}$	229.70	liq.		2.03

Voici encore les résultats obtenus avec plusieurs autres substances appartenant à différentes séries homologues [2]).

Méthyléthylcétone.

C_4H_8O (PM = 72).

0.8096	1.38636	1.37974	0.00662	1.37168	
15.4°	34.36	33.77	0.59	33.06	33.05
88.93	20.91	20.59	0.32	20.20	20.17

Méthylhexylcétone.

$C_8H_{16}O$ (PM = 128).

0.8201	1.42252	1.41506	0.00746	1.40598	
16.3°	65.95	64.78	1.17	63.37	62.81
156.08	39.71	39.09	0.62	38.34	38.05
0.7665	1.39305	1.38625	0.00680	1.37797	
81.2°	65.63	64.50	1.13	63.12	62.81
166.99	39.84	39.25	0.59	38.50	38.05

1) D'après les données de plusieurs auteurs pour l'hydrogène et le méthane pour la raie d, réduites approximativement pour A. Il reste à remarquer, que ces chiffres ne sont pas tout à fait comparables à ceux trouvés pour le hexane et la paraffine, parce qu'ils se rapportent à l'état gazeux, pour les derniers à l'état liquide.

2) De tous ces corps on avait fractionné des échantillons du commerce de M. Kahlbaum; les solides furent purifiés par cristallisation et distillation e vacuo. Je dois un spécimen très pur de la n-heptylamide à la bonté de M. le Prof. Franchimont.

Diéthylcétone.

$C_5H_{10}O$ (PM = 86).

0.8178	1.39978	1.39273	0.00705	1.38415	
15.7°	42.04	41.30	0.74	40.40	40.49
105.16	25.48	25.08	0.40	24.60	24.64

Dipropylcétone.

$C_7H_{14}O$ (PM = 114).

0.8205	1.41538	1.40818	0.00720	1.39942	
15.1°	57.71	56.71	1.00	55.50	55.37
138.94	34.82	34.29	0.53	33.64	33.58

Acétonitrile.

C_2H_3Az (PM = 41).

0.7906	1.35123	1.34553	0.00570	1.33859
14.1°	18.21	17.92	0.29	17.56
51.86	11.19	11.03	0.16	10.83

Propionitrile.

C_3H_5Az (PM = 55).

0.7882	1.37336	1.36718	0.00618	1.35966
14.2°	26.05	25.62	0.43	25.10
69.78	15.91	15.68	0.23	15.39

Capronitrile.

$C_6H_{11}Az$ (PM = 97).

0.8075	1.41337	1.40650	0.00687	1.39814
14.2°	49.65	48.83	0.82	47.83
120.12	29.98	29.54	0.44	29.00

Formamide.

CH_3OAz (PM = 45).

1.1337	1.45631	1.44505	0.01126	1.43134
14.1°	18.11	17.66	0.45	17.12
39.69	10.80	10.56	0.24	10.28

Acétamide.

C_2H_5OAz (PM = 59).

0.9901	1.42667	1.41712	0.00955	1.40550
86.5°	25.43	24.85	0.58	24.16
59.59	15.29	14.99	0.30	14.62

Propionamide.

C_3H_7OAz (PM = 73).

0.9565	1.43574	1.42667	0.00907	1.41563
76°	33.26	32.56	0.70	31.72
76.32	19.95	19.58	0.37	19.14

n. Heptylamide.

$C_7H_{15}OAz$ (PM = 129). $CH_3(CH_2)_5 . CO . AzH_2$.

0.8489	1.42547	1.41745	0.00802	1.40769
112.2°	64.65	63.44	1.21	61.95
151.96	38.89	38.25	0.64	37.46

d'où l'on tire après correction pour la température et en insérant les dates trouvées par Mr. Landolt pour l'aldéhyde acétique et l'acétone.

Cétones.

	(A — 1) VM.	Différence pour CH_2.	Valeur pour $CH_3 . CO — H$.
$CH_3 . CO . H$	18.18		18.18
		7.37	
$CH_3 . CO — CH_3$ . .	25.55		17.96
		7.51	
$CH_3 . CO — C_2H_5$ . .	33.06		17.88
		30.31 = 4 × 7.58	
$CH_3 . CO — C_6H_{13}$. .	63.37		17.84
			Valeur pour $H — CO — H$.
$CH_3 . CO . CH_3$ . . .	25.55		10.37
		14.85 = 2 × 7.43	
$C_2H_5 . CO . C_2H_5$. . .	40.40		10.04
		15.10 = 2 × 7.55	
$C_3H_7 . CO . C_3H_7$. . .	55.50		9.97

Amides.

	(A — 1) VM.	Différence pour CH_2.	Valeur pour $AzH_2CO — H$.
$AzH_2 . CO — H$ . . .	17.12 Correction.		17.12
		7.08	
$AzH_2 . CO — CH_3$. .	24.20 $\frac{1.5}{1000}$		16.61
		7.58	
$AzH_2 . CO — C_2H_5$.	31.78 $\frac{2}{1000}$		16.60
		30.37 = 4 × 7.59	
$AzH_2 . CO — C_6H_{13}$.	62.15 $\frac{3.5}{1000}$		16.62

Nitriles.

	(A — 1) VM.	Différence pour CH_2.	Valeur pour H — CAz.
CH_3 — CAz	17.56		9.97
		7.54	
C_2H_5 — CAz.	25.10		9.92
		$22.73 = 3 \times 7.58$	
C_5H_{11} — CAz	47.83		9.89

Tout ce qui a été dit des valeurs de l'homologie dans les séries des acides gras, des alcools etc., se rencontre donc aussi chez ces corps-ci. Elles sont abaissées plus ou moins entre les membres initiaux, pour devenir bientôt constantes et atteindre le chiffre trouvé auparavant.

Passons maintenant aux séries dont les valeurs initiales de l'homologie sont sensiblement élevées au lieu d'être déprimées. Pour le moment j'en ai examiné quatre espèces différentes.

1. Les hydrocarbures homologues du benzène,
2. les oximes,
3. les iodures d'alkyles,
4. les phénates.

Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants.

I

Homologues du Benzène [1]).

Benzène.

C_6H_6 (PM = 78).

0.8819	1.51480	1.50043	0.01675	1.47766	
17.7°	45.53	44.05	1.48	42.25	42.90
88.45	26.66	25.92	0.74	25.02	25.47

1) Le benzène fut obtenu par congélation réitérée du benzène du commerce pur; les homologues étaient des échantillons du commerce (König, Schuchardt) qui furent purifiés en tant qu'il était nécessaire par recristallisation et distillation fractionnée.

Durol.

$C_{10}H_{14}$ (PM = 134). (1 : 2 : 4 : 5) $C_6H_2(CH_3)^4$.

0.8380	1.49369	1.47896	0.01473	1.46103	
81.3°	78.95	76.59	2.36	73.72	72.66
159.91	46.53	45.34	1.19	43.88	43.35

Pentaméthylbenzène.

$C_{11}H_{16}$ (PM = 148).

0.8472	1.49932	1.48484	0.01448	1.46722	
107.2°	87.23	84.70	2.53	81.62	80.10
174.69	51.32	50.05	1.27	48.60	47.82

p Diéthylbenzène.

$C_{10}H_{14}$ (PM = 134). $C_6H_4(C_2H_5)^2$ 1 : 4.

0.8645	1.50665	1.49224	0.01441	1.47470	
18.2°	78.53	76.30	2.23	73.58	72.66
155.00	46.09	44.99	1.10	43.62	43.35

Pentaéthylbenzène.

$C_{16}H_{26}$ (PM = 218).

0.8963	1.52700	1.51270	0.01430	1.49529	
20.3°	128.18	124.70	3.48	120.46	117.30
243.22	74.77	73.07	1.70	70.96	70.17
0.8336	1.48803	1.47476	0.01327	1.45861	
107.9°	127.63	124.16	3.47	119.94	117.30
261.27	75.36	75.61	1.75	71.44	70.17

Hexaéthylbenzène.

$C_{18}H_{30}$ (PM = 246).

0.8305	1.48686	1.47357	0.01329	1.45739	
130.4°	144.21	140.27	3.94	135.48	132.18
296.21	85.17	83.18	1.99	80.73	79.11

Propylbenzène.

C_9H_{12} (PM = 120). $C_6H_5 . C_3H_7$

0.8605	1.50154	1.48717	0.01437	1.46968	
21.4°	69.95	67.94	2.01	65.50	65.22
139.44	41.13	40.12	1.01	38.89	38.88
0.8032	1.46645	1.45321	0.01324	1.43709	
88.9°	69.69	67.71	1.98	65.30	6 5.22
4 9.40	41.41	40.40	1.01	39.15	38.88

En corrigeant les chiffres pour des températures élevées au moyen des dates obtenues avec le pentaéthylbenzène et le propylbenzène, nous obtenons par soustraction de la réfraction moléculaire du benzène (42.25):

	Correction.	(A - 1) VM. C_6H_6.	Différence.	A.	α.	β.
$C_6H_2(CH_3)^4$	$\frac{3}{1000}$	73.94 — 42.25	31.69 : 4 = CH_2 =	7.92	8.19	8.41
$C_6H(CH_3)^5$	$\frac{4}{1000}$	81.95 „	39.70 : 5 = „ =	7.94	8.20	8.41
$C_6H_4(C_2H_5)^2$	—	73.58 „	31.33 : 2 = C_2H_4 =	15.66	16.13	16.50
$C_6H(C_2H_5)^5$	—	120.46 „	78.21 : 5 = „ =	15.64	16.13	16.53
$C_6(C_2H_5)^6$	$\frac{5}{1000}$	136.15 „	93.90 : 6 = „ =	15.65	16.15	16.57
$C_6H_5(C_3H_7)$	—	65.50 „	23.25 = C_3H_7 =	23.25	23.89	24.42

Dans les deux dernières colonnes se trouvent les valeurs pour les raies α et β, calculées de la même manière des réfractions moléculaires correspondantes. On en déduit comme moyennes:

	β.		α.		A.		Valeur pour C_6H_5 — H.		
							β.	α.	A.
CH_2 =	8.41		8.19		7.93		46.05	44.49	42.59
		8.12		7.95		7.72			
C_2H_4 =	16.53		16.14		15.65		46.28	44.68	42.72
		7.89		7.75		7.60			
C_3H_6 =	24.42		23.89		23.25		46.28	44.68	42.73

d'où résulte, qu'en introduisant des groupes CH_2 entre l'hydrogène et le noyau benzénique, les valeurs initiales de l'homologie sont élevées, mais vont en décroissant, de sorte que la troisième atteint déjà la valeur normale. Elles se retrouvent inaltérées chez les homologues du phénol et de

l'acide benzoïque, ce que prouvent les dates suivantes [1]).

Phénol.

C_6H_6O (PM = 94). $C_6H_5 . OH$.

1.0213	1.53565	1.51739	0.01826	1.49516	
82.7°	49.30	47.62	1.68	45.58	45.61
92.04	28.68	27.86	0.82	26.85	26.93

p. Crésol.

C_7H_8O (PM = 108). $CH_3 . C_6H_4 . OH$ (1 : 4).

1.0340	1.55446	1.53606	0.01840	1.51366	
17.7°	57.91	55.99	1.92	53.65	53.05
104.45	33.50	32.57	0.93	31.43	31.40

m. Crésol.

$CH_3 . C_6H_4 . OH$ (1 : 3)

1.0350	1.55463	1.53651	0.01812	1.51446	
13.6°	57.88	55.99	1.89	53.68	53.05
104.35	33.47	32.56	0.91	31.44	31.40

o. Crésol.

1.0427	1.55889	1.54038	0.01851	1.51784	
23.2°	57.89	55.97	1.92	53.64	53.05
103.58	33.44	32.52	0.92	31.38	31.40

Thymol.

$C_{10}H_{14}O$ (PM = 150). $C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 . OH$ (1 : 4 : 2).

0.9816	1.53865	1.52277	0.01588	1.50344	
9.6°	82.33	79.91	2.42	76.95	75.37
152.86	47.86	46.68	1.18	45.22	44.81
0.9257	1.50627	1.49127	0.01500	1.47301	
80.1°	82.04	79.61	2.43	76.65	75.37
162.04	48.16	46.95	1.21	45.46	44.81

Carvacrol.

$C_{10}H_{14}O$ (PM = 150). $C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 . OH$ (1 : 4 : 3).

0.9750	1.53485	1.51909	0.01576	1.49991	
21.4°	82.29	79.86	2.43	76.91	75.37
153.85	47.90	46.70	1.20	45.24	44.81

---

1) Le phénol fut obtenu en décomposant le phénate de potasse pur et en beaux cristaux par de l'acide sulfurique dilué, et par recristallisation du produit obtenu dans de l'essence de pétrole. Les p. et o. crésols comme le thymol étaient des échantillons purs cristallisés du commerce, l'isobutylphénol je le dois à la bonté de M. le Prof. FRANCHIMONT, le carvacrol du commerce (KÖNIG) fut purifié par distillation fractionnée, les acides toluyliques par cristallisation réitérée dans de l'alcool. Enfin tous les corps furent soumis à une distillation e vacuo.

p. Isobutylphénol.

$C_{10}H_{14}O$(PM = 150). $C_6H_4 . C_4H_9 . OH$ (1 : 4).

0.9081	1.49306	1.47874	0.01432	1.46131	
113.6°	81.44	79.08	2.36	76.21	75.37
165.02	48.01	46.83	1.18	45.36	44.81

Acide o. Toluylique.

$C_8H_8O_2$ (PM = 136). $C_6H_4 . CH_3 . COOH$ (1 : 2).

1.0621	1.52537	1.50670	0.01867	1.48397	
114.6°	67.30	64.91	2.39	62.00	61.20
128.10	39.28	38.10	1.18	36.65	36.22

Acide m. Toluylique.

$C_6H_4 . CH_3 . COOH$ (1 : 3).

1.0543	1.52244	1.50367	0.01877	1.48082	
111.6°	67.37	64.95	2.42	62.01	61.20
128.96	39.36	38.17	1.19	36.69	36.22

La correction faite pour les températures élevées, nous avons:

	Correction.	I.	II.		III.
		(A -1) VM.	Calculé au moyen des constantes trouvées.		constantes théoriques.
Phénol	$\frac{3}{1000}$	45.72			45.61
o. Crésol	—	53.64	45.72 + 7.93	= 53.65	53.05
m. „	—	53.68	„ „ „	= 53.65	53.05
p. „	—	53.65	„ „ „	= 53.65	53.05
Thymol.	—	76.95	45.72 + 7.93 + 23.25	= 76.90	75.37
Carvacrol.	—	76.91	„ „ „ „ „	= 76.90	75.37
Isobutylphénol. . . .	$\frac{4}{1000}$	76.51	45.72 + 7.59 + 23.25	= 76.56	75.37
Acide o. toluylique .	$\frac{4}{1000}$	62.25	54.29 [1]) + 7.93	= 62.22	61.20
„ m. „ .	$\frac{4}{1000}$	62.26	„ „ „	= 62.22	61.20

1) Valeur de l'acide benzoïque (voir plus loin).

En comparant les chiffres se trouvant dans les colonnes I, II et III, on voit que les valeurs trouvées (I) sont presque identiques à celles qui sont calculées au moyen des valeurs déduites du phénol et des hydrocarbures homologues du benzène (II), tandis que celles de la colonne III, calculées au moyen des constantes usitées, montrent des différences considérables qui surpassent même l'unité dans la plupart des cas.

Or les résultats obtenus avec les composés aromatiques permettent d'énoncer la conclusion assez importante, que dans les homologues du benzène les valeurs des CH_2 substitués sont indépendantes du nombre des atomes d'hydrogène (1—6) substitués par des chaînes latérales, même si un de ces atomes est remplacé par OH ou COOH, de sorte que l'examen réfractométrique ne donne aucune indication quant à la position relative (ortho, méta et para) des groupes substitués, mais permet de distinguer plusieurs isomères, dérivés du benzène, (et bien aussi du diphényle, de la naphtaline, de l'anthracène etc.), différant entre eux par le nombre des CH_2, contenu dans les chaînes latérales.

Ceci est prouvé par l'identité des valeurs obtenues pour les trois crésols (o. m. et p.), les deux acides toluyliques, le carvacrol et le thymol (les petites divergences restent absolument entre les limites de l'erreur de l'expérience), et en second lieu par l'identité des valeurs trouvées pour les CH_2, contenus dans les chaînes latérales CH_3, C_2H_5, C_3H_7, dans les phénols, les acides toluyliques et les hydrocarbures, substitués 1 à 6 fois.

Le calcule donne p. e. pour quelques isomères du tétra- et pentaméthylbenzène:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_2(CH_3)^4 = 42.25 + 4 \times 7.93 \quad = 73.97 \\ C_6H_5(C_4H_9) = 42.25 + 23.25 + 7.59 = 73.09 \end{array}\right\} \text{diff. } 0.88$$

pour

$$\left.\begin{array}{l} C_6H\,(CH_3)^5 = 42.25 + 5 \times 7.93 \quad = 81.90 \\ C_6H_5\,(C_5H_{11}) = 42.25 + 23.25 + 2 \times 7.59 = 80.68 \end{array}\right\} \text{diff. } 1.22$$

II.

Aldoximes de la série grasse [1]).

Acétaldoxime.

C_2H_5AzO (PM = 59). $CH_3 . CH = Az . OH.$

0.940	1.42221	1.41243	0.00978	1.40053
47°	26.50	25.89	0.61	25.14
62.77	15.96	15.63	0.33	15.23

Propionaldoxime.

C_3H_7AzO (PM = 73). $CH_3 . CH_2 . CH = Az . OH.$

0.9298	1.44067	1.43099	0.00968	1.41921
16°	34.60	33.84	0.76	32.91
78.50	20.72	20.32	0.40	19.84

Acétoxime.

C_3H_7AzO (PM = 73). $CH_3 . C = NOH . CH_3.$

0.8868	1.42087	1.41180	0.00907	1.40076
75°	34.65	33.90	0.75	32.99
82.32	20.87	20.47	0.40	19.99

Oenanthaldoxime.

$C_7H_{15}AzO$ (PM = 129). $CH_3(CH_2)^5 . CH = Az . OH.$

0.8341	1.42666	1.41833	0.00833	1.40819
83.9°	65.99	64.70	1.29	63.13
154.66	39.68	39.00	0.68	38.17

---

1) Les chiffres cités pour l'aldoxime éthylique se rapportent à un échantillon pur que M. le prof. Franchimont a eu l'obligeance de me céder sur ma demande, lorsqu'il réussit à l'obtenir à l'état cristallin. J'en ai fait des déterminations de la densité de vapeur in vacuo, permettant de conclure que l'aldoxime cristallisée correspond, à des températures voisines du point de fusion (47°), à la formule simple $CH_3 . CH = AzOH$. J'obtins exactement la densité calculée $\frac{59}{2} = 29.5$ (H = 1).

L'aldoxime liquide du commerce que j'avais examinée longtemps auparavant m'avait donné des constantes optiques un peu inférieures. Je crois devoir attribuer ces différences à des traces d'impuretés. Aussi dois-je à M. le prof. Franchimont l'échantillon de propionaldoxime, tandis que l'acétoxime et l'oenanthaldoxime étaient des échantillons purs du commerce. Toutes les oximes furent distillées à pression basse.

III et IV.

Iodures et phénates [1]).

Iodure de propyle.

C_3H_5J (PM = 126.9).

1.7377	1.51345	1.49869	0.01476	1.48072
24.9°	50.20	48.76	1.44	47.00
97.77	29.41	28.69	0.72	27.81

Iodure de cétyle.

$C_{16}H_{33}J$ (PM = 351.9).

1.0733	1.46491	1.45517	0.00974	1.44332
80.8°	152.43	149.23	3.20	145.35
327.87	90.63	88.99	1.64	86.98

---

1) L'iodure de propyle vénal (Kahlbaum) fut lavé à différentes reprises avec de l'eau, puis séché et soumis à une distillation fractionnée. L'anisol et le phénétol furent préparés en chauffant du phénate de potasse pur cristallisé avec les iodures correspondants en solution alcoolique. Après séparation etc: ils furent soumis à une distillation fractionnée, de même que le phénate isoamylique, tiré du commerce (König). Quant à l'iodure de cétyle (Kahlbaum), je l'ai purifié par cristallisation réitérée dans de l'éther de pétrole à des températures de 0° à — 20°. Des cinq portions à quantités à peu près égales, obtenues à la fin, j'ai distillé e vacuo la première et la troisième. L'examen réfractométrique et l'examen densimétrique donnèrent des résultats absolument identiques, d'où je pouvais déduire leur parfaite pureté. Avec cet iodure de cétyle pur j'ai préparé le phénate de cétyle, en le chauffant en autoclave à 140° avec la quantité théorique de phénate de potasse pur et en petit excès, et avec un mélange de benzine et d'alcool tout à fait absolu. De cette manière toute trace d'eau fut exclue; on évita par conséquent la formation de l'alcool cétylique.

Après cristallisation répétée dans de l'alcool de 96 % le phénate de cétyle fut obtenu en parfaite pureté en forme de paillettes luisantes. Tandis que l'iodure distille in vacuo à environ 145° sans trace de décomposition, le phénate distille inaltéré à 200° sous une pression de 1 mm. de mercure. Le point de fusion de l'iodure était situé à 22°, celui du phénate à 41.8°.

Anisol.

C_7H_8O (PM = 108). $C_6H_5 . OCH_3$.

0.9902	1 52839	1.51109	0.01730	1.49003
22°	57.63	55.74	1.89	53.45
109.07	33.61	32.68	0.93	31.54
0.9295	1.49496	1.47878	0.01618	1.45909
85.7°	57.51	55.63	1.88	53.34
116.19	33.88	32.94	0.94	31.77

Phénéthol.

$C_8H_{10}O$ (PM = 122). $C_6H_5 . OC_2H_5$.

0.9626	1.51785	1.50166	0.01619	1.48195
22.2°	65.64	63.58	2.06	61.08
126.74	38.40	37.38	1.02	36.16

Phénate d'isoamyle.

$C_{11}H_{16}O$ (PM = 164). $C_6H_5 . OC_5H_{11}$.

0.9198	1.50170	1.48769	0.01401	1.47064
22.1°	89.45	86.96	2.49	83.92
178.30	52.59	51.34	1.25	49.80

Phénate de cétyle.

$C_{22}H_{38}O$ (PM = 318). $C_6H_5 . OC_{16}H_{33}$.

0.8434	1.46602	1.45564	0.01038	1.44301
82.4°	175.71	171.79	3.92	167.03
377.04	104.43	102.42	2.01	99.96

Si nous acceptons les dates trouvées par M. Haagen pour les iodures de méthyle et d'éthyle (Tabl. cités), nous avons, après correction pour la température, l'aperçu suivant:

	Correction.	(A - 1) VM.	Différence pour CH_2.	Valeur de H — CH : AzOH.
Acétaldoxime.	$\frac{1}{1000}$	25.17		17.58
			7.74	
Propionaldoxime . . .	—	32.91		17.73
Acétoxime	$\frac{1.5}{1000}$	33.04	30.35 = 4 × 7.59	
Oenanthaldoxime. . .	$\frac{2}{1000}$	63.26		17.73
				Valeur de H—I.
Iodure de méthyle. .	—	31.48		23.89
			7.91	
Iodure d'éthyle. . . .	—	39.39		24.21
			7.61	
Iodure de propyle . .	—	47.00		24.24
			98.79 = 13 × 7.60	
Iodure de cétyle. . .	$\frac{3}{1000}$	145.79		24.35
				Valeur de C_6H_5O — H.
Phénol	—	45.72		45.72
			7.73	
Anisol	—	53.45		45.86
			7.63	
Phénéthol.	—	61.08		45.90
			22.84 = 3 × 7.61	
Phénate d'isoamyle .	—	83.92		
			83.61 = 11 × 7.60	
Phénate de cétyle . .	$\frac{3}{1000}$	167.53		46.10

Toutes les trois séries se comportent donc d'une manière analogue aux dérivés benzéniques, en ce que la réfraction homologue entre les membres initiaux est agrandie, et décroît en montant dans la série jusqu'à ce qu'elle ait atteint la valeur normale.

Les cas préalables se rapportant tous à des homologues, se terminant d'un côté par l'hydrogène (CH_3) et de l'autre par une groupe spécial OH, COOH, CAz, C_6H_5 etc., il me

reste à mentionner encore quelques autres corps se terminant par ces groupes spéciaux des deux côtés. A mon regret je ne pus donner à cet examen l'extension désirée, parce que le nombre de ces séries dont on connaît plus de deux termes homologues est très restreint. En voici quelques exemples [1]).

I. Acides gras phénylés.

Acide benzoïque.

$C_7H_6O_2$ (PM = 122). $C_6H_5 . COOH$.

1.0738	1.51777	1.49867	0.01910	1.47543	
131.9°	58.83	56.66	2.17	54.02	53.76
113.62	34.42	33.34	2.08	32.01	31.75

Acide phénylacétique.

$C_8H_8O_2$ (PM = 136). $C_6H_5 . CH_2 . COOH$.

1.0809	1.51764	1.50246	0.01518	1.48398	
79.8°	65.13	63.22	1.91	60.89	61.20
125.82	38.10	37.16	0.94	36.00	36.22

Acide phénylpropionique.

$C_9H_{10}O_2$ (PM = 150). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

1.0523	1.51203	1.49755	0.01448	1.47993	
78.8°	72.99	70.92	2.07	68.41	68.64
142.55	42.78	41.75	1.03	40.49	40.69

Acide phénylvalérianique.

$C_{11}H_{14}O_2$ (PM = 178). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

1.0062	1.50147	1.48828	0.01319	1.47223	
78.3°	88.71	86.38	2.33	83.54	82.52
176.90	52.16	50.99	1.17	49.56	49.63
1.0015	1.49968	1.48642	0.01326	1.47028	
83.8°	88.81	86.46	2.35	83.59	83.52
177.73	52.25	51.07	1.18	49.62	49.63

---

1) L'acide phénylvalérianique je le dois à l'obligeance de M. le Prof. v. Baeyer, le dibenzyle à M. le Prof. Anschütz. Les autres corps furent tirés du commerce à l'exception de la phényléthylamine dont M. le Dr. van Dorp a eu la bienveillance de me céder un échantillon pur. Toutes les substances furent purifiées par recristallisation ou par distillation fractionnée, autant qu'il fut nécessaire.

II. Hydrocarbures diphénylés, etc.

Diphényle.

$C_{12}H_{10}$ (PM = 154). $C_6H_5 — C_6H_5$.

0.9919	1.60836	1.58189	0.02647	1.54967	
73°	94.45	90.34	4.11	85.34	83.22
155.26	53.71	51.93	1.78	49.44	48.90

Diphénylméthane.

$C_{13}H_{12}$ (PM = 168). $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$.

1.0126	1.59730	1.57653	0.02077	1.55125	
11°	99.10	95.66	3.44	91.46	90.66
165.92	56.56	54.95	1.61	52.96	53.37
1.0008	1.59002	1.56954	0.02048	1.54461	
26°	99.04	95.60	3.44	91.42	90.66
167.87	56.65	55.04	1.61	53.04	53.37
0.9626	1.56616	1.54655	0.01961	1.52268	
75.7°	98.81	95.39	3.42	91.22	90.66
174.53	56.94	55.31	1.63	53.29	53.37
0.9181	1.53839	1.51975	0.01864	1.49706	
131.1°	98.52	95.11	3.41	90.96	90.66
182.99	57.27	55.61	1.66	53.55	53.37

Dibenzyle.

$C_{14}H_{14}$ (PM = 182). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

0.9416	1.55257	1.53385	0.01872	1.51106	
80.6°	106.80	103.19	3.61	98.78	98.10
193.29	61.81	60.07	1.74	57.91	57.84

Benzonitrile.

C_7H_5Az (PM = 103). $C_6H_5 . CAz$.

1.0005	1.54033	1.52135	0.01898	1.49776
24.8°	55.63	53.67	1.96	51.24
102.95	32.32	31.37	0.95	30.16

Cyanure de benzyle.

C_8H_7Az (PM = 117). $C_6H_5 . CH_2 . CAz$.

1.0171	1.53585	1.52033	0.01552	1.50144
17.5°	61.64	59.85	1.79	57.68
115.03	35.86	34.99	0.87	33.92

Aniline (Brühl).

C_6H_7Az (PM = 93). $C_6H_5 . AzH_2$.

1.0216	1.60434	1.57948	0.02486	1.54922
20°	55.01	52.75	2.26	50.00
91.03	31.33	30.27	1.06	28.97

Benzylamine.

C_7H_9Az (PM = 107). $C_6H_5 . CH_2 . AzH_2$.

0.9826	1.55714	1.53967	0.01747	1.51841
18.9°	60.67	58.76	1.91	56.45
108.89	35.06	34.15	0.91	33.02

Phényléthylamine.

$C_8H_{11}Az$ (PM = 121). $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . AzH_2$.

0.9580	1.54290	1.52673	0.01617	1.50705
24.4°	68.58	66.53	2.05	64.05
126.31	39.81	38.82	0.99	37.59

Alcool benzylique.

C_7H_8O (PM = 108). $C_6H_5 . CH_2 . OH$.

1.0427	1.55251	1.53541	0.01710	1.51461	
19.8°	57.23	55.46	1.77	53.30	53.05
103.58	33.128	32.27	0.85	31.21	31.40

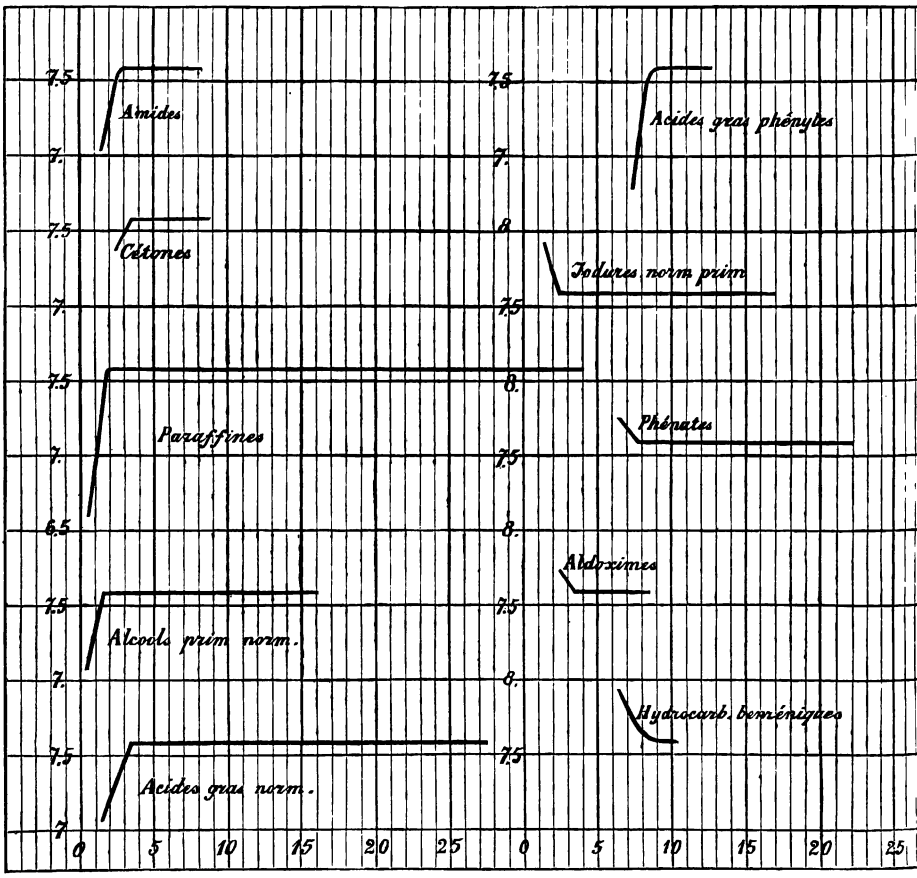
L'aperçu suivant donne pour les raies β, α et A les valeurs de l'homologie, ainsi que pour les groupes terminaux qui sont obtenus en soustrayant des réfractions moléculaires, corrigées pour la température ordinaire, la valeur normale de l'homologie pour chaque CH_2.

	Correction.	Valeurs de CH_2.			Valeurs de $C_6H_5 — COOH$.		
		β.	α.	A.	β.	α.	A.
Acide benzoïque . . .	$\frac{5}{1000}$	6.17	6.44	6.75	59.12	56.94	54.29
Acide phénylacétique .	$\frac{2.5}{1000}$	7.88	7.72	7.55	57.40	55.63	53.44
Acide phénylpropionique.	$\frac{2.5}{1000}$	2×7.93	7.79	7.62	57.39	55.60	53.41
Acide phénylvalérianique	$\frac{3}{1000}$				57.47	55.67	53.47

	Correction.	Valeurs de CH_2.			Valeurs de $C_6H_5 - C_6H_5$.		
		β.	α.	A.	β.	α.	A.
Diphényle	$\frac{3}{1000}$				94.74	— 90.61	— 85.59
		4.36	— 5.05	— 5.87			
Diphénylméthane . . .	—				91.21	— 87.91	— 83.87
		8.02	— 7.84	— 7.62			
Dibenzyle	$\frac{3}{1000}$				91.34	— 88.00	— 83.90
					Valeurs de $C_6H_5 - CAz$.		
Benzonitrile	—				55.63	— 53.67	— 51.24
		6.01	— 6.18	— 6.44			
Cyanure de benzyle . .	—				53.75	— 52.10	— 50.09
					Valeurs de $C_6H_5 - AzH_2$.		
Aniline	—				55.01	— 52.75	— 50.00
		5.66	— 6.01	— 6.45			
Benzylamine	—				52.78	— 51.01	— 48.86
		7.91	— 7.77	— 7.60			
Phényléthylamine. . .	—				52.80	— 51.02	— 48.87
					Valeurs de $C_6H_5 - OH$.		
Phénol	—				49.45	— 47.76	— 45.72
		7.78	— 7.70	— 7.58			
Alcool benzylique . .	—				49.34	— 47.71	— 45.71

Ces exemples prouvent une fois de plus la grande déviation que peuvent montrer les valeurs de l'homologie. Dans tous les cas elles sont sensiblement abaissées entre les membres initiaux, mais s'approchent bientôt de la valeur normale.

Toutes les séries examinées correspondent donc en ce que la réfraction de l'homologie est identique pour les termes avancés, mais s'écarte de cette valeur constante pour les termes initiaux. Les figures adjointes donnent un aperçu schématique de ces variations. Le nombre des atomes de carbone contenu dans les combinaisons forme les abscisses, tandis que les équivalents de réfraction des groupes CH_2 successifs ont été pris pour ordonnées.



Ces figures expriment clairement qu'en tant que la valeur de l'homologie puisse être considérée comme une constante,

cela ne peut avoir trait qu'aux termes avancés de la série, et il n'est donc pas admissible pour le calcul de la valeur moyenne d'y faire entrer, comme on le fait ordinairement, celles des termes initiaux.

Le tableau suivant réunit les dates pour β, α et A, pouvant servir à ce but. Pour chaque corps la valeur de ce terme homologue inférieur qui donne avec l'homologue voisin la valeur normale a été soustraite, et seules ces substances y trouvent place qui diffèrent de ce terme d'au moins trois CH_2, parce que l'influence de la faute de l'expérience devient plus petite à mesure que le corps contient un nombre plus élevé de groupes CH_2 [1]).

---

1) Les mêmes calculs se laissent faire par rapport à la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ VM. Seulement ils sont plus ou moins entravés pas la circonstance, que la correction de la température ne peut s'effectuer avec autant de précision que pour la formule $(n-1)$ VM. Comme nous venons déjà de l'énoncer, la formule en n^2 ne se montre pas aussi indépendante de la température que la formule en n, et donne en général des écarts qui sont plus grands (et toujours en sens inverse), que ceux de la formule de GLADSTONE et DALE.

Quoique je n'ai pas effectué tous ces calculs pour le moment, une évaluation provisoire donne pour

$$\beta = 4.67 - 4.68$$
$$\alpha = 4.60 - 4.61$$
$$A = 4.52 - 4.53.$$

Aussi ces chiffres sont donc considérablement plus élevés que ceux usités jusqu'ici, $A = 4.47$ et $\alpha = 4.56$ ($= 4.571$, d'après les calculs les plus récents de M. BRÜHL).

	Nombre des CH_2.	Réfraction. Somme des valeurs de CH_2.			Réfraction. Valeurs de CH_2.			Dispersion $\beta - \alpha$.	
		β.	α.	A.	β.	α.	A.	Somme.	CH_2.
Acide heptylique — acide propionique.	4	31.55	31.01	30.35	7.89	7.75	7.59	0.54	0.135
„ nonylique — „ „	6	47.30	46.48	45.48	7.88	7.75	7.58	0.82	0.137
„ laurique — „ „	9	70.99	69.78	68.30	7.89	7.75	7.59	1.21	0.135
„ palmitique — „ „	13	102.55	100.80	98.70	7.88	7.75	7.59	1.75	0.135
„ stéarique — „ „	15	118.30	116.29	113.86	7.89	7.75	7.59	2.01	0.134
„ cérotique — „ „	24	189.33	186.07	182.11	7.89	7.75	7.59	3.26	0.136
Alcool heptylique — alcool éthylique .	5	39.37	38.69	37.85	7.87	7.74	7.57	0.68	0.136
„ cétylique — „ „	14	110.43	108.53	106.22	7.89	7.75	7.59	1.90	0.136
Paraffine (C_{30}) — hexane	24	189.36	186.09	182.11	7.90	7.75	7.59	3.27	0.136
Méthylhexylcétone — méthyléthylcétone.	4	31.59	31.01	30.31	7.90	7.75	7.58	0.58	0.145
Heptylamide — propionamide . .	4	31.55	31.03	30.37	7.89	7.76	7.59	0.52	0.130
Capronitrile — propionitrile . .	3	23.60	23.21	22.73	7.87	7.74	7.58	0.39	0.130
Oenanthaldoxime — propionaldoxime .	4	31.52	30.99	30.35	7.88	7.75	7.59	0.53	0.133
Iodure de cétyle — iodure de propyle.	13	102.69	100.92	98.79	7.90	7.76	7.60	1.77	0.136
Phénate de cétyle — phénéthol . . .	14	110.60	108.72	106.45	7.90	7.76	7.60	1.88	0.134
Somme . . .	156	1230.73	1209.62	1183.98				21.11	

De ces sommaires on déduit pour les valeurs moyennes de CH_2:

$$\text{Réfraction} \begin{cases} \beta = 7.889 \\ \alpha = 7.754 \\ A = 7.590 \end{cases}$$

$$\text{Dispersion } \beta - \alpha = 0.1353.$$

Si nous confrontons séparément les diverses valeurs avec ces moyennes, on voit qu'il y a une très bonne concordance, et qu'elles ne s'en écartent que d'environ un millième. Les extrêmes pour α montrent une différence de $7.76 - 7.74 = 0.02$, tandis que celle-ci s'élève à 0.03 pour β et A, ce qui s'explique par le fait que les observations pour la raie α peuvent être faites avec plus de précision que pour β, à cause de la plus grande intensité de la raie α.

Or l'erreur moyenne, due à l'instrument optique dont je me suis servi, est d'environ trois dix-millièmes, celle de la détermination de la densité peut être évaluée également à deux ou trois dix-millièmes, donc en somme $\frac{0.5 - 0.6}{1000}$. Si nous prenons encore en considération, que les substances examinées peuvent contenir des traces d'impuretés, et que la correction pour la température ne peut se faire d'une manière absolument exacte, je crois pouvoir réduire les écarts trouvés de $\frac{1}{1000}$ à l'erreur inévitable de l'expérience, et considérer en pratique la valeur de l'homologie comme une constante absolue dans les termes avancés de toutes les séries.

Quant aux dispersions, l'aperçu précédent montre pour les diverses valeurs une déviation plus grande qui surpasse même plusieurs pour cents. Toutefois ces divergences tombent encore entre les limites de l'erreur expérimentale, parce que ces valeurs sont obtenues par soustraction de quatre chiffres différents.

Le plus grand écartement se trouve dans les cétones où

l'on trouva 0.145 au lieu de 0.135; mais ce chiffre résultait du calcul suivant:

méthylhexylcétone $\beta - \alpha = 65.95 - 64.78 = 1.17$
méthyléthylcétone $\beta - \alpha = 34.36 - 33.77 = 0.59$
différence pour $4\ CH_2 = 0.58$
ou $CH_2 = 0.145$

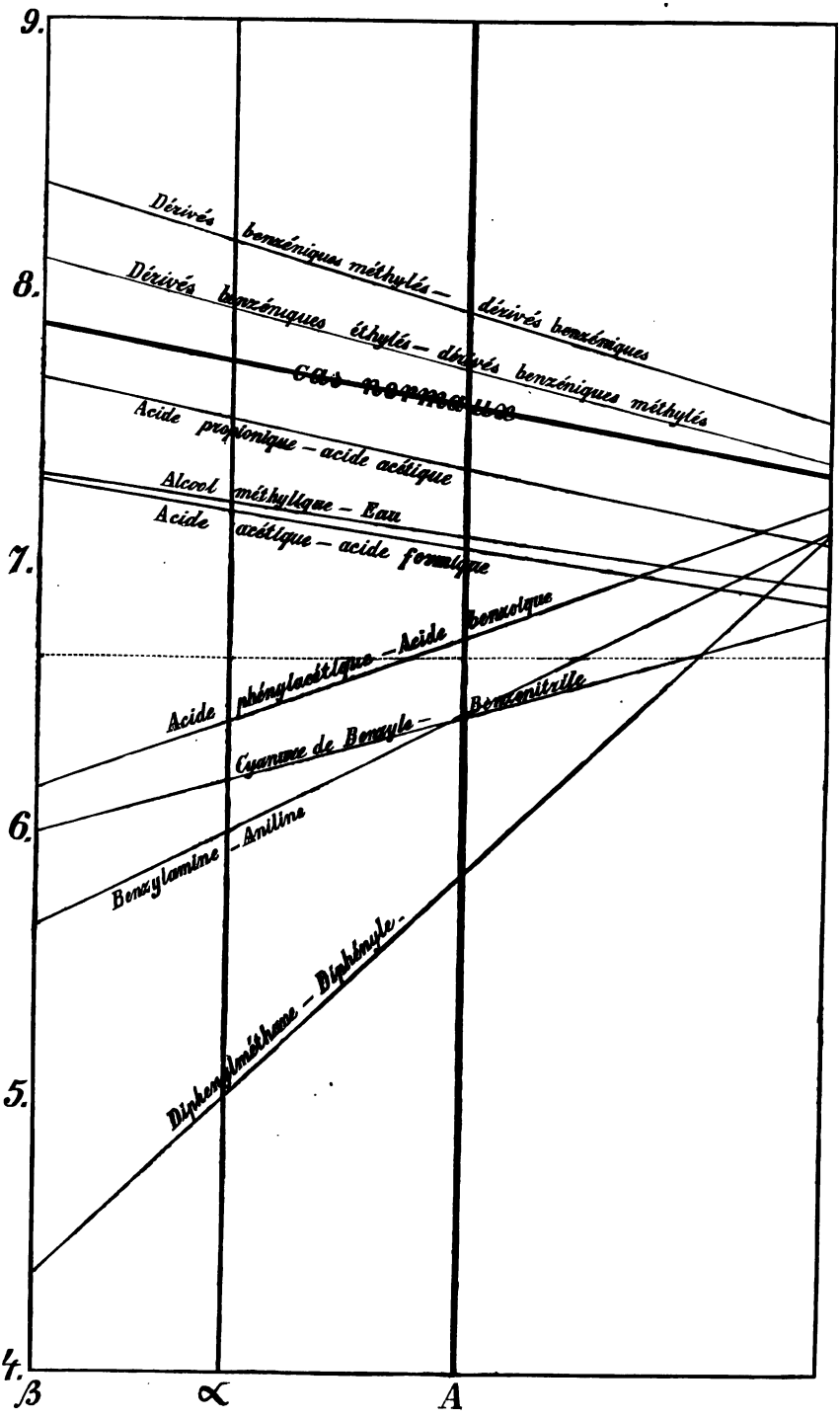
En admettant que le premier de ces chiffres seul soit erronné de 0.04 (environ la moitié de l'erreur expérimentale moyenne), le calcul donne déjà la valeur normale $\frac{1.13 - 0.59}{4} = 0.135$.

Nous pouvons donc conclure que, dans tous les cas cités où la réfraction de l'homologie est normale et constante, ceci est aussi le cas pour la dispersion.

Or cette analogie entre la réfraction et la dispersion s'étend bien plus loin, et se manifeste de même dans les cas où la réfraction est anormale, de sorte que celle-ci étant abaissée ou augmentée, ceci est encore le cas, et dans le même sens, avec la dispersion.

Les différences sont même plus saillantes pour les dispersions, parce qu'elles deviennent souvent négatives, lorsque la réfraction n'a subi qu'un abaissement considérable. Voici quelques exemples évidents.

	Valeurs de CH_2	
	Réfraction (A).	Dispersion.
Acide phénylacétique — acide benzoïque .	6.75	— 0.26
Diphénylméthane — diphényle . . .	5.87	— 0.69
Cyanure de benzyle — benzonitrile . .	6.44	— 0.17
Benzylamine — aniline	6.45	— 0.35


9.
8.
7.
6.
5.
4.
β
α
A
Dérivés benzéniques méthylés — dérivés benzéniques
Dérivés benzéniques éthylés — dérivés benzéniques méthylés
Acide propionique — acide acétique
Alcool méthylique — Eau
Acide acétique — acide formique
Acide phénylacétique — Acide benzoïque
Cyanure de Benzyle — Benzonitrile
Benzylamine — Aniline
Diphénylméthane — Diphényle

Si nous désignons ces valeurs anormales pour β, α et A de la réfraction homologue par une figure graphique, où elles sont introduites comme ordonnées à des distances, sur l'axe des abscisses, $(\beta - \alpha)$ et $(\alpha - A)$, qui se rapportent comme $1 : \frac{B}{\lambda^2 c}$ (de la formule de Cauchy à deux membres), nous voyons que les lignes qui unissent les valeurs pour β, α et A, quoique convergeantes, n'aboutissent nullement à un point quelconque de l'ordonnée A, ce que devrait être le cas si cette formule est applicable, ni même à un autre centre hors de cette ordonnée, bien que la convergence soit plus complète à une distance de α deux à trois fois plus grande que celle de l'ordonnée A.

Pour que les valeurs de l'homologie pour une raie d'onde infiniment grande soient donc une constante réelle, il faut que les lignes forment des courbes ayant pour asymptote commune une ligne horizontale située entre 6 et 7, à peu près comme l'indique la ligne pointillée.

Cependant la question, si ces réfractions pour une raie d'onde infiniment grande soient réellement constantes pour tous les corps, peut nous laisser assez indifférent, lorsqu'il s'agit de l'application à la chimie de la méthode réfractométrique, parce que, aussitôt qu'elles sont devenues constantes, elles n'ont qu'une valeur additive et perdent pour cette raison toute application quant aux problèmes de constitution chimique. Ce sont justement les déviations pour les raies de longueur d'onde mesurable qui permettent dans beaucoup de cas de tirer des conclusions utiles. Ces déviations s'expriment en premier lieu dans les dispersions, dans les réfractions seulement faute d'une méthode de calcul rigoureuse qui permette de les évaluer exemptes et indépendantes de la dispersion.

C'est donc bien la dispersion qui est surtout une fonction constitutive de la matière et, parce que les déviations se prononcent principalement dans les termes initiaux des séries

homologues, elle montre une parfaite analogie avec toute autre propriété chimique ou constante physique de nature constitutive.

Il est donc de rigueur de chercher une conception qui puisse faire prévoir les anomalies de dispersion trouvées, et qui donne une explication des faits suivants:

1°. que les valeurs des dispersions (et des réfractions) de l'homologie montrent de grandes divergences;

2°. que celles-ci se trouvent seulement parmi les termes initiaux des séries pour disparaître dans les termes avancés;

3°. que les valeurs de dispersion (et de réfraction) de l'homologie deviennent généralement constantes à partir du troisième ou quatrième terme de la série;

4°. qu'elles sont dans les termes initiaux tantôt positives tantôt négatives.

Je crois que l'exposé suivant répond à ces conditions.

Soient A et B deux atomes ou groupements d'atomes avec les dispersions a et b à l'état libre, nous n'avons qu'à accepter, que chaque combinaison chimique de ces atomes cause une augmentation de la dispersion et a fortiori de la réfraction pour une raie d'une longueur d'onde mesurable, de sorte que la dispersion moléculaire de la combinaison A B soit plus grande que $a + b$. Si nous désignons cet agrandissement par (a b), celui-ci sera changé aussitôt que la combinaison chimique est modifiée.

Si donc nous interposons entre A et B un groupe CH dont l'équivalent de dispersion à l'état libre soit H, la grandeur (a b) sera diminuée ou disparaîtra selon la nature des atomes A et B et la grandeur de (a b), mais en même temps il se manifestera dans la combinaison $A . CH_2 . B$ une influence agrandissante de A sur CH_2 et de CH_2 sur B, et il dépendra donc de la grandeur relative de (a b) et (a H b), si l'on trouvera pour la valeur homologique un chiffre abaissé ou agrandi. Le premier cas se trouve dans les acides gras, les alcools primaires etc. etc., où $(a\,b) > (a\,H\,b)$, tandis que le second est représenté par les hydrocarbures

benzéniques, les iodures, les oximes et les phénates, où (a b) $<$ (a H b). Proprement dit, les valeurs de dispersion ne sont donc jamais diminuées, et l'abaissement apparent qu'on trouve par le calcul, même en donnant une valeur négative, n'est causé que par l'anéantissement du moment initial agrandissant (a b).

Le second CH_2 introduit causera encore un abaissement de (a b), si celui-ci n'est pas réduit à zéro par le premier CH_2, et en même temps il y a changement de (a H b) en (a H + H H + H b). Ceci peut causer une augmentation ou une diminution, dépendant de la nature des groupes A et B, de sorte qu'on peut même s'attendre à des cas, où la valeur de l'homologie entre les premiers termes est abaissée ou bien normale, tandis qu'elle augmente plus ou moins entre le deuxième et le troisième. Le même raisonnement peut encore s'appliquer aux termes plus élevés, mais, une fois l'influence (a b) étant supprimée, tous les termes suivants contiennent les moments (a H) et (H b), et ne se distinguent que par le nombre des CH_2 interposés. Il est évident, qu'alors la valeur de l'homologie restera constante, parce que le moment (H H) est indépendant du nombre des groupes CH_2 qui ne sont plus influencés par A et B.

La suppression, par l'intermédiaire de CH_2, de l'agrandissement, causé par la combinaison directe de A et B, est en parfait accord avec le fait, que le premier CH_2, dans la plupart des cas, apporte une normalisation presque complète (de sorte qu'en général (a H b + H H) est très peu différent de (a H + H H + H b)), et que dans tous les cas, où l'on trouve entre le premier et le second terme une valeur abaissée ou négative pour l'homologie, la réfraction et la dispersion moléculaires du terme initial sont plus grandes que celles qu'on peut déduire des combinaisons de A et B avec l'hydrogène, bien qu'à leur tour celles-ci soient des termes initiaux d'une série, c'est à dire montreront elles-mêmes une valeur agrandie.

Si donc p. e. nous prenons pour H . COOH la valeur

qu'elle possède dans l'acide formique lui-même, (A — 1) MV = 13.61, qui est d'environ 0.7 plus élevée que dans les autres termes de la série des acides gras, on obtient par addition pour

$$C_6H_6\ (42.25) + HCOOH\ (13.61) = 55.86,$$

et, en soustrayant la valeur minimum trouvée pour H_2 dans les termes élevés des hydrocarbures saturés, c'est à dire 2.06 (d'après les dates trouvées pour l'hexane), nous trouvons pour $C_6H_5 . COOH$: 55.86 — 2.06 = 53.80. Quoique ce calcul ait été fait de manière à obtenir le maximum possible, l'expérience a donné pour l'acide benzoïque le chiffre bien plus élevé 54.29.

De la même manière on obtient pour

$C_6H_5 . CH_2OH$	42.25+12.93—2.06 = 53.12	tandis qu'on trouva	53.30
$C_6H_5 . CAz$	42.25 + 10 [1]) —2.06 = 50.19	„ „ „	51.24
$C_6H_5 . AzH_2$	42.25 + 9 [1]) —2.06 = 49.19	„ „ „	50.00
$C_6H_5 . C_6H_5$	2 × 42.25 —2.06 = 82.44	„ „ „	85.59

Le dernier exemple est des plus saillants, parce que la réfraction moléculaire de $C_6H_5 - C_6H_5 = 2 \times C_6H_6 - 2\ H$ est même plus élevée que le double de celle du benzène, de sorte que le retranchement de deux atomes d'hydrogène de deux molécules de benzène, pour former le diphényle, ne cause pas une diminution, mais au contraire une élévation considérable de 84.50 (= 2 × 42.25) à 85.59.

(*A suivre.*)

---

1) Ces nombres sont pris trop élevés à dessein, parce que les vraies valeurs de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque ne me sont pas connues à l'état liquide. Calculé d'après les données de M.M. Dulong et Mascart pour l'état gazeux, on trouve (nd — 1) VM = 8.5 pour l'ammoniaque et 9.8 pour l'acide cyanhydrique. Les valeurs pour A seront donc plus basses encore.

Sur l'azoture de magnésium,

PAR M. A. SMITS.

FR. BRIEGLEB et A. GEUTHER [1]) ont été les premiers à démontrer que la poudre de magnésium, chauffée dans un courant d'ammoniaque sèche, y brûle en formant un azoture de magnésium. Leurs analyses indiquèrent pour le produit la composition suivante:

Mg	72.7	73.4	73.8	74.3 %
Az	27.3	26.6	26.2	25.7 %

Ensuite M. S. PASCHKOWEZKY [2]) le prépara de la même façon, et trouva pour deux échantillons qu'il croyait les plus purs:

Mg	70.63	70.93 %
Az	27.82	27.86 %

Comme je me suis occupé pendant quelque temps de ce sujet, je vais décrire sommairement mes expériences.

Préparation.

Le gaz ammoniac, préparé de la façon ordinaire par le chlorure d'ammonium et la chaux éteinte, passait d'abord par un flacon laveur, rempli de morceaux de soude caustique, puis par deux flacons avec de la chaux vive. Ainsi desséché il arrivait dans un tube de verre difficilement

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**.

2) Journ. f. pract. chemie **47**.

fusible (d'une longueur de 60 cm., d'un diamètre intérieur de 14 m.m.), contenant sur les deux tiers de sa longueur une couche de poudre sèche de magnésium d'une épaisseur de 5 m.m. Le gaz ayant traversé ce tube, fut recueilli dans de l'eau pour qu'on pût observer le moment où il aurait complètement chassé l'air du tube, ce qui n'était le cas qu'après une heure et demie. Le tube qui se trouvait sur un fourneau à combustion fut ensuite lentement chauffé, en commençant par l'extrémité postérieure qui fut portée au rouge, pendant que le reste du tube n'atteignait pas cette température, pour ne pas avoir de réaction trop vive. Tout d'un coup le magnésium prend feu, là où il est le plus chauffé, et en très peu de temps la réaction se propage par la couche entière. La réaction étant terminée, je chauffais encore modérément le tube pendant un quart d'heure dans le courant d'ammoniaque, puis je le fis refroidir dans ce même courant. Tandis que le tube était encore chaud, je le mis en pièces et transportai son contenu aussi vite que possible dans de petits tubes desséchés qui furent scellés à la lampe; ceci est nécessaire, parce que l'azoture de magnésium est vite décomposé par l'humidité de l'air. Ainsi préparé cet azoture a une couleur jaune, et se laisse facilement réduire en poudre. En employant de l'azote au lieu du gaz ammoniac, on l'obtient aussi, mais la réaction n'est pas si complète.

Mélangé avec de l'oxyde de magnésium, on l'obtient en brûlant du magnésium dans un creuset, et en le remuant avec un fil de fer.

Les expériences suivantes servirent à la recherche quantitative de la réaction. La poudre de magnésium, séchée à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, fut versée dans une nacelle en porcelaine qui, afin de pouvoir être pesée à l'abri de l'air, fut placée dans un tube en verre bouché à l'éméri. La nacelle, placée sur une lame de platine, fut transportée dans le tube à combustion et chauffée dans le courant d'ammoniaque.

Après la fin de l'expérience on laissa refroidir la nacelle

dans un exsiccateur, et on la pesa de nouveau avec les précautions indiquées.

Voici les résultats de deux expériences:

0.4742 gr. de Mg donnèrent 0.6628 gr. d'azoture = 71.55 °/₀ Mg;
0.5557 „ „ „ „ 0.7808 „ „ = 71.17 °/₀ „ .

On voit que la teneur en magnésium est un peu plus faible qu'elle ne devrait être selon la formule $Mg_3 Az_2$ qui exige 71.94 pour cent de Mg, ce qui s'explique par la formation d'une quantité minime de MgO aux dépens de SiO_2. On remarqua aussi que la nacelle était noircie là où elle avait été en contact avec le magnésium.

L'examen du magnésium, employé dans ces expériences, n'y fit découvrir d'autre impureté que du fer. Un dosage donna 0.75 °/₀ Fe.

L'expérience suivante avait pour but de rechercher, si le produit obtenu contenait de l'hydrogène.

Une nacelle contenant 0.8 gr. de mon produit fut placée dans un tube à combustion, par lequel passait un courant d'oxygène, purifié au moyen d'une lessive de potasse et séché par de l'acide sulfurique concentré. Après une demi-heure l'autre bout du tube fut relié à un tube en U contenant de l'acide sulfurique concentré et pesé d'avance. On chauffait ensuite le tube là où se trouvait la nacelle; bientôt une réaction eut lieu avec production de lumière, il se forma de l'oxyde de magnésium et il se dégagea principalement de l'azote.

Le tube contenant l'acide sulfurique ayant après l'expérience le même poids qu'avant, il en découle que le composé ne contient pas d'hydrogène.

Analyse.

L'azoture de magnésium, pesé dans un tube en verre, fut placé sous une cloche hermétiquement fermée, sous laquelle se trouvait aussi un verre contenant une quantité connue d'acide sulfurique normal. La vapeur d'eau qui s'en dégageait décomposa lentement l'azoture, tandis que l'ammoniaque

formée fut absorbée par l'acide sulfurique. Après quinze jours on ouvrit la cloche; le contenu du tube fut versé dans de l'eau, afin de rechercher s'il renfermait encore de l'azoture non décomposé; mais comme il ne produisit plus d'ammoniaque, la décomposition avait été complète.

L'oxyde de magnésium fut recueilli sur un filtre, séché, calciné, puis pesé.

On dosa ensuite l'acide sulfurique par une solution titrée de carbonate de sodium, en se servant de l'orange de méthyle comme indicateur. Ceci donna la quantité d'ammoniaque produite, par laquelle on calcula la quantité d'azote. Je trouvrai pour deux échantillons différents, dont le premier fut analysé immédiatement après sa préparation, le second au contraire quelques jours après:

Mg	71.98	71.38 %
Az	27.88	27.61 %

Afin de pouvoir faire un dosage d'azote selon la méthode de Dumas, il fallait d'abord rechercher, si le gaz acide carbonique réagit sur l'azoture de magnésium à la température du rouge. Il paraît cependant que ce n'est pas le cas, puisqu'une nacelle remplie de l'azoture et exposée au rouge dans un courant d'acide carbonique ne changea pas de poids.

Pour expulser l'air du tube à combustion, je n'ai pas employé le bicarbonate de sodium, mais un courant d'acide carbonique obtenu de la façon ordinaire, lavé par une solution de bicarbonate, et séché par de l'acide sulfurique concentré contenu dans deux flacons laveurs. Cet acide carbonique cependant n'était pas complètement exempt d'air. En lui faisant traverser le tube pendant trois heures, je trouvais que le volume d'air qu'il entraîne est constant dans un certain temps; j'obtins par demi-heure 0.156 cc. d'air, réduit à 0° et 760 m.m. de pression.

En prenant 0.1514 gr. d'azoture de magnésium, j'obtins 37.2 c.c. de gaz, sous une pression de 746.2 m.m. à la température de 17°, ce qui fait après réduction à 0° et 760 m.m. (en

tenant compte de la tension maximum de la vapeur d'eau à cette température) 33.72 c.c. L'expérience ayant duré une heure et demie, il faut en déduire 0.47 c.c. d'air, donc il en reste 33.25 c.c. d'azote = 41.762 milligr. = 27.6 °/₀.

J'ai donc trouvé:		calculé pour Mg_3Az_2:
71.98; 71.38	Mg	71.94
27.88; 27.61; 27.6	Az	28.06

Quoique, comme on sait, l'azoture de magnésium est décomposé immédiatement par l'eau avec dégagement d'une forte chaleur, il paraît cependant qu'il ne réagit pas toujours aussi facilement sur des corps qui contiennent de l'hydrogène lié à de l'oxygène. Briegleb trouva déjà, qu'il ne réagit pas sur l'alcool absolu, même à une température de 140—160° C, peu ou pas du tout sur l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, cependant bien en les chauffant.

Je n'ai vu aucune action avec la glycérine, ni avec l'acide oxalique en présence d'alcool absolu, bien une avec l'urée dans cette même circonstance.

Briegleb et Geuther ont démontré que l'azoture de magnésium réagit sur le gaz chlorhydrique sec et sur l'acide sulfhydrique, ainsi que sur le chlore, mais seulement lorsqu'on chauffe. Sur l'oxyde de carbone et sur l'acide carbonique il ne réagit qu'à des températures très élevées selon les équations:

$$6\,CO + 2\,Mg_3Az_2 = 6\,MgO + 2\,C + 4\,Cy$$
$$6\,CO_2 + 4\,Mg_3Az_2 = 12\,MgO + 2\,C + 6\,Cy + Az_2$$

J'ai trouvé encore que dans une solution alcoolique absolue d'azotate d'argent l'azoture de magnésium détermine immédiatement une séparation d'argent métallique.

En terminant j'adresse bien cordialement mes remerciements à M. le prof. Dr. H. C. Dibbits, sous les auspices duquel j'ai fait les expériences décrites.

Utrecht,
Juillet 1893.

Laboratoire de Chimie inorganique.

EXTRAITS.

Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse,

PAR M. F. A. H. SCHREINEMAKERS [1]).

Depuis la publication du mémoire dont nous avons donné un aperçu l'année passée [2]), M. C. H. HERTY, de Athens en GEORGIE (Etats Unis), a fixé l'attention de l'auteur sur le fait, que la composition de l'iodure plombico-potassique doit être exprimée par la formule $PbI_2 . KI . 2 H_2O$, et non pas par celle de M. DITTE, ou par celle qui a été adoptée dans le mémoire antérieur de l'auteur où paraissent deux molécules de KI sur une molécule de PbI_2.

M. SCHREINEMAKERS, en analysant de nouveau le sel double, confirma pleinement les résultats de M. HERTY.

Dans son mémoire antérieur il communiquait que le sel double n'abandonne son eau de cristallisation à 15° C. qu'à une pression de vapeur équivalent à 3—4 m.m. de mercure. De nouvelles expériences plus exactes lui apprirent, que la pression de vapeur minimum, sous laquelle l'hydrate

1) Zeitschrift für physik. Chemie X, p. 467.

2) Ce Recueil T. XI, p. 160.

$PbI_2 . KI . 2 H_2O$ peut encore exister, équivaut à une pression de 3.6—3.7 m.m. de mercure à 15° C., mais en même temps il trouva que la perte en eau de cristallisation n'est pas complète; l'hydrate n'abandonne que $1^1/_2$ mol. d'eau; le reste ne s'échappe que sous une pression de vapeur de 0.5—0.0 m.m. de mercure à 15° C.

Ce fait mène à la conclusion que, si le sel double ne se décompose pas, il doit encore exister un autre hydrate $(PbI_2 . KI)_2 . H_2O$.

En outre l'auteur a encore exécuté quelques déterminations de la solubilité à diverses températures.

Nous ne suivrons pas l'auteur dans les détails sur les changements qui doivent être apportés dans les constructions graphiques et dans la représentation des faits, par suite de la correction quant à la composition de l'iodure plombico-potassique, et nous nous bornerons à communiquer les résultats définitifs auxquels arrive l'auteur. Les voici.

1°. Le sel double $PbI_2 . 2 KI . 2 H_2O$ n'a ni point de fusion, ni solubilité déterminés. Les seules solutions avec lesquelles il peut exister, sont celles où les proportions $\frac{KI}{PbI_2}$ sont plus grandes que dans le sel double.

2°. A des températures très élevées le sel double et la solution se décomposent sous formation d'un autre sel double, contenant $^1/_2$ H_2O, et dont on ne connaît pas la teneur relative en KI et PbI_2.

3°. Probablement il n'existe pas de température de transformation dans les deux parties constituantes pour aucun des deux sels doubles.

A. C. O.

Les hydrates du chlorure ferrique,

PAR M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]).

Depuis le commencement de ce siècle on connaît deux hydrates du chlorure ferrique, le composé de couleur orangée, reconnu en 1839 par M. MOHR et M. FRITSCHE comme un hydrate $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, et un autre, rouge-brun, préparé par divers chimistes par une évaporation plus prolongée avec ou sans addition d'acide chlorhydrique. M.M. WITTSTEIN et ORDWAY attribuèrent à ce composé un contenu en eau de cristallisation de $6 H_2O$, tandis que M.M. FRITSCHE et GOBLEY représentaient la composition de l'hydrate par $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$.

M. BAKHUIS ROOZEBOOM a achevé dernièrement un examen approfondi et minutieux des divers hydrates, pouvant exister dans diverses circonstances, et a fait la découverte de deux nouveaux hydrates dont l'un contient 7 et l'autre 4 molécules d'eau sur une molécule de Fe_2Cl_6.

Nous allons donner un résumé des résultats obtenus par l'auteur.

I. Les hydrates et leur solubilité.

$Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$. Ce composé s'obtient facilement à l'état pur en fondant avec précaution à quelques degrés au dessus du point de fusion le sel du commerce sans addition d'eau, et en faisant cristalliser la liqueur refroidie sans l'agiter. La cristallisation se fait lentement, et souvent on ne trouve après 24 heures que $^1/_5$—$^1/_{10}$ de la masse totale, séparé sous forme de cristaux verruqueux. On répète cette opération à diverses reprises, et l'on obtient de la sorte un sel tout à fait pur.

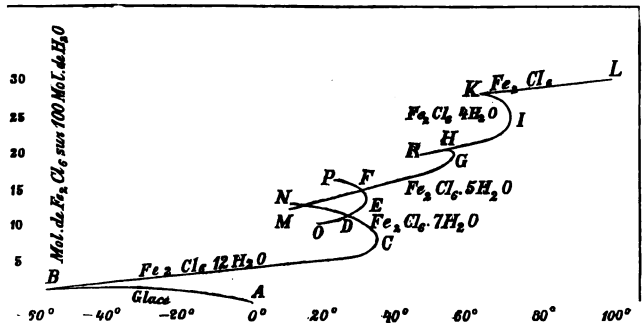
---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie X, p. 477.

En déterminant la solubilité à une température déterminée et constante (diff. ± 0°.1), il faut avoir soin d'atteindre l'état d'équilibre par dissolution successive de l'hydrate (surtout aux basses températures), parce que l'équilibre s'établit encore beaucoup plus lentement, quand une partie de sel a été déposée après une sursaturation temporaire. Il va sans dire qu'il est de rigueur d'agiter continuellement la liqueur. La composition des solutions diverses fut trouvée en dosant le chlore selon la méthode de Volhard ou le fer à l'état de Fe_2O_3.

Le point de fusion des cristaux purs, difficile à déterminer à cause de la lenteur de la liquéfaction, est situé à ± 37° (avec une incertitude de quelques dizièmes de degré tout au plus).

La courbe de solubilité construite d'après les résultats des expériences (voyez: les tableaux à la fin de cet extrait) est représentée dans la figure suivante par BC.



$Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$. Ce sel s'obtient facilement en évaporant sur le bain-marie environ la moitié de l'eau de cristallisation, contenue dans le sel fondu $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$.

Par le refroidissement à l'air ambiant on obtient la plus grande partie cristallisée en de beaux gros cristaux. Parce que l'évaporation amène la perte d'un peu d'acide chlorhydrique, il faut les recristalliser quelques fois en les fondant avec précaution, et en soumettant la liqueur à une cristal-

lisation fractionnée. La solubilité exprimée dans la figure par la courbe M F G (de 10° à 50°) s'accroît très régulièrement. Le point de fusion est situé à 56°, et peut être déterminé beaucoup plus exactement qu'avec l'hydrate à 12 H_2O.

Les cristaux sont orthorhombiques; on y observe surtout les facettes du doma, du prisme et de la pinacoïde, et un faible dichroïsme du jaune jusqu'au jaune brunâtre.

$Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$. Les courbes B C (trouvée au début pour $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$) et M F G (pour $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$) sont très éloignées l'une de l'autre, tandis qu'elles ont cependant de commun un intervalle de température assez considérable.

L'auteur croyait d'abord que ce phénomène trouverait une explication dans le fait que, à partir du point de fusion, la courbe de solubilité pour l'hydrate à 12 H_2O aurait encore une seconde branche, correspondant à des températures plus basses mais à des concentrations plus fortes, et que cette branche couperait la courbe M F G quelque part. Le point d'intersection représente alors la température la plus basse pour les deux courbes, (exceptés les états instables), celle où la solution saturée se fige en donnant un mélange des deux hydrates qui, au cas présent, seraient les sels à 12 H_2O et à 5 H_2O.

Cette supposition était d'autant plus plausible, que des solutions saturées de $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$, refroidies au-dessous de 25°, se prenaient souvent en masse soit spontanément, soit par l'introduction de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, phénomène accompagné d'une élévation de température jusqu'à 30° tout au plus.

La détermination de la seconde branche (NDC) pour $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ (exécutée avec des solutions contenant moins de 12 H_2O et saturées avec de l'hydrate à 12 H_2O en agitant la liqueur avec un excès de ce composé), pour des températures situées entre 8° et le point de fusion, démontra que l'hypothèse émise était mal fondée. La courbe NDC ne coupe pas la courbe MFG à 30° mais à 27°.4, et la solidification des solutions saturées de l'hydrate à 5 H_2O ne s'explique donc pas par la présence du sel à 12 H_2O. Remar-

quons encore, que pendant les expériences citées les solutions préparées se figeaient toujours à la longue à la température ambiante, mais que souvent l'introduction de $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$ ne produisait aucun effet, et que les solutions correspondant aux points F et D contenaient l'une 6.66 mol. de H_2O, et l'autre 8.23 mol. de H_2O sur une molécule de Fe_2Cl_6.

Toutes ces circonstances menèrent à la conclusion, qu'il devait encore exister un troisième hydrate intermédiaire entre les hydrates connus, dont la courbe de solubilité couperait celle de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ en D et celle de $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$ en F.

L'auteur réussit en effet à prouver l'existence d'un tel hydrate à $7 H_2O$ en fondant ensemble des quantités des deux hydrates à 12 et $5 H_2O$, de manière à obtenir une liqueur contenant un peu plus de chlorure anhydre que celle qui correspond au point D. Après que cette masse s'était cristallisée à la température ambiante, elle fut chauffée à une température située un peu au dessus de 27°.4. D'après la composition de la masse totale le sel à $12 H_2O$ devrait se détruire, mais probablement cela n'était pas le cas avec l'hydrate nouveau. En effet il resta un hydrate dont l'aspect, celui de tablettes minces, différait entièrement de celui des deux autres sels. Elles avaient une couleur jaune-brun, comme celle du soufre clinorhombique.

Dans la suite l'auteur prépara ce corps en quantité plus considérable en semant quelques-unes des lamelles décrites dans une liqueur refroidie, contenant environ $7^1/_2 H_2O$ sur une molécule de Fe_2Cl_6. Par fusion de la masse cristallisée et par cristallisation fractionnée on purifia le corps en question, jusqu'à ce que le point de fusion restât constant à 32°.5. L'analyse indiqua 7 mol. de H_2O (6.96 par la détermination de Fe_2O_3 et 7.02 par le dosage du chlore).

La détermination de quelques autres points de la courbe de solubilité prouva que celle-ci passait par les points D et F, qu'elle avait de même deux branches ODE et PFE qui se rencontraient au point de fusion. La première, pour

les liqueurs contenant plus de $7\,H_2O$, ne pouvait pas être étudiée à des températures au-dessous de 20°, parce qu'il se séparait alors de l'hydrate à $12\,H_2O$; la seconde, correspondant à des solutions plus pauvres en eau que l'hydrate, ne se laissait pas poursuivre au-delà de 25°, parce que la liqueur déposait de l'hydrate à $5\,H_2O$.

L'hydrate à $7\,H_2O$, clinorhombique, a un pouvoir de cristallisation tenant le milieu entre celui des deux hydrates connus. Les cristaux sont nettement formés, mais beaucoup plus petits que ceux de $Fe_2Cl_6 . 5\,H_2O$; ils forment des agrégats fortement concrétionnés. Les cristaux microscopiques, quoique n'étant pas beaucoup plus foncés que ceux de l'hydrate à $12\,H_2O$, se distinguent cependant facilement à la lumière polarisée; en effet ils montrent un dichroïsme assez considérable, se manifestant par une variation de couleur entre le jaune et le bleu.

Dans des masses cristallines plus considérables la couleur devient assez foncée, de sorte qu'on pourrait les confondre avec $Fe_2Cl_6 . 5\,H_2O$, surtout dans la solution saturée opaque. Mais en jetant un cristal dans l'eau, on y observe une couleur beaucoup plus claire.

L'hydrate à $7\,H_2O$ diffère encore des autres sous le rapport de l'hygroscopicité. Tandis que les cristaux de $Fe_2Cl_6 . 12\,H_2O$ restent longtemps inaltérés à la température ambiante, et que ceux de l'hydrate à $5\,H_2O$ sont extrêmement déliquescents, ceux de l'hydrate nouveau se liquéfient lentement et se couvrent bientôt d'un enduit de $Fe_2Cl_6 . 12\,H_2O$ qui empêche la déliquescence ultérieure.

$Fe_2Cl_6 . 4\,H_2O$. Quand on fond de l'hydrate à $5\,H_2O$ et qu'on y dissout du chlorure ferrique anhydre, on obtient bientôt après le refroidissement une masse granuleuse qui, purifiée selon la méthode indiquée ci-dessus et par un dosage aussi complet que possible, donne à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $Fe_2Cl_6 . 4\,H_2O$.

La température, à laquelle les nouveaux cristaux peuvent exister en présence de la solution, est d'autant plus élevée

qu'on a ajouté plus de Fe_2Cl_6. En refroidissant la solution les cristaux augmentent, mais à la fin la masse se fige, la température s'élève, et il se sépare des cristaux de l'hydrate à $5\,H_2O$ en grande quantité. L'auteur a toujours observé ce phénomène à des températures situées au-dessous de 40°; parfois il se manifeste déjà à ± 50°. Le point de fusion du mélange se trouve à 55°. La solution correspond alors à la seconde branche de la courbe de solubilité de l'hydrate à $5\,H_2O$ dont la partie stable est donc limitée par les points G et H. Au dessous de 55° l'hydrate à $4\,H_2O$ se forme si rapidement, que l'auteur n'a pu déterminer d'autres points.

Le point de fusion de l'hydrate à $4\,H_2O$ est situé à 73°.5. Les cristaux sont orthorhombiques, et montrent à la lumière polarisée un pléochroïsme entre le jaune et le brun. Ils se distinguent en outre de l'hydrate à $5\,H_2O$ par leur teinte plus claire et rougeâtre. Les solutions de cet hydrate jusqu'au point de fusion sont représentées dans la figure par la courbe R H I.

En introduisant encore plus de Fe_2Cl_6 dans la solution, on obtient des liquides qui peuvent exister en présence de $Fe_2Cl_6 . 4\,H_2O$ à des températures inférieures au point de fusion. Ces solutions correspondent à une seconde branche de la courbe de solubilité, que l'auteur a pu poursuivre depuis 73°.5 jusqu'à 66° (la courbe I K), et dans laquelle le contenu en Fe_2Cl_6 va en augmentant.

Au dessous de 66° on observe de nouveau une solidification totale, consistant dans la scission de la solution en $Fe_2Cl_6 . 4\,H_2O$ et Fe_2Cl_6, accompagnée d'une élévation de température jusqu'à 66°.

Comme on pouvait s'y attendre, la courbe de solubilité de Fe_2Cl_6 rencontre à 66° la courbe de l'hydrate à $4\,H_2O$. La solution saturée de cet hydrate à 66° peut exister en présence de Fe_2Cl_6 et à des températures plus élevées, sa composition ne varie que très peu, de sorte que la courbe de solubilité pour le Fe_2Cl_6 anhydre a un parcours presque horizontal.

Au-dessous de 66° on devrait attendre de même la solidification d'un mélange avec l'hydrate $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$, mais celle-ci ne commence souvent qu'à 45°.

L'auteur n'a pas poursuivi le cours de la courbe K L au-delà de 100°, parce que la solution commence déjà à se décomposer à des températures plus basses en émettant du chlore libre, mais il a fait quelques expériences servant à compléter les courbes de solubilité pour des températures très basses. Il détermina la solubilité de l'hydrate à $12 H_2O$ jusqu'à — 40°, et de même les solutions qui sont en équilibre avec la glace à — 40°. Celles-ci sont représentées par la courbe A B. Il était cependant impossible de déterminer le point kryohydratique B, parce que l'équilibre entre l'hydrate et la solution ne s'accomplit qu'avec une lenteur excessive.

II. La forme des courbes de solubilité.

Les courbes de solubilité de tous les hydrates du chlorure ferrique consistent en deux branches qui se rencontrent au point de fusion, de sorte qu'à des températures situées au-dessous du point de fusion il peut exister deux solutions différentes, dont l'une contient plus et la seconde moins d'eau que l'hydrate solide.

Le premier cas, analogue à celui des hydrates nommés, a été rencontré par l'auteur dans ses recherches sur l'hydrate du chlorure calcique $CaCl_2 . 6 H_2O$ [1]), mais en appliquant une certaine théorie, donnée par M. Van der Waals, sur ses observations antérieures concernant les hydrates de gaz [2]), il avait déjà présagé la possibilité de l'existence, à côté d'hydrates de sels, de solutions contenant moins d'eau que ceux-ci.

L'auteur déduisit plus tard des observations de M. Engel,

1) Ce Recueil VIII, p. 7. (1889). Zeitschrift für physik. Chem. IV, p. 34.
2) Ce Recueil V, p. 407 (1886).

qu'un cas pareil devait se produire avec l'hydrate $ZnCl_2 . 3 H_2O$, et de ses propres recherches, qu'il devait se retrouver dans le bromure aluminique [1]). Il en est de même avec le phosphite sodique $NaH_2PO_3 . 2^1/_2 H_2O$, examiné par M. Amat [2]) et avec les hydrates $SO_3 . 5 H_2O$ et $SO_3 . 2 H_2O$, examinés par M. Pickering [3]), et avant lui par M.M. Pfaundler et Schnegg [4]). Les recherches de M. Stortenbeker [5]) sur les chlorures d'iode démontrèrent, que le phénomène observé se produisit pour des substances différant entièrement, quant à leur caractère chimique, des hydrates de sels.

Les recherches de l'auteur sur les hydrates du chorure ferrique montrent que l'existence de solutions, plus pauvres en eau que l'hydrate coexistant, n'est pas aussi rare qu'on pourrait le croire.

Le seul point qui ait donné lieu à la discussion, c'est la manière dont les deux branches de la courbe se rencontrent dans le point de fusion. Dans ses recherches sur le hexahydrate du chlorure calcique, l'auteur les avait représentées par une courbe continue; M. Le Chatelier croyait au contraire que les deux branches se coupaient à angle aigu dans le point de fusion. L'auteur rappelle que la question n'a pas été précisément décidée, et qu'il dépend beaucoup de l'échelle employée, si la figure donnera une intersection à angle aigu ou une courbure. La conclusion qu'on devra admettre un changement continu dans la courbure plutôt qu'une intersection, a été tirée par l'auteur d'une formule thermodynamique de M. Van der Waals, exigeant une tangente verticale au point de fusion.

M. Le Chatelier avait fait quelques remarques à l'égard

---

1) Ce Recueil VIII, p. 268 (1889).
2) Ann. de Chim. et de Phys. Nov. 1891.
3) Journ. Chem. Soc. **57**, p. 338 (1890).
4) Wiener Sitzungsber. **71**, 382.
5) Ce Recueil VII, p. 152. Zeitschrift für physik. Chem. III, p. 11 (1888).

de cette formule; elles ont été réfutées tant par l'auteur que par des considérations théoriques de M. LORENTZ [1]).

M. ROOZEBOOM admet donc comme finalement démontrée la transition continue des deux branches de la courbe de solubilité au point de fusion.

III. Aperçu des courbes représentant les équilibres stables et instables. Sursaturation.

Dans cette partie de son mémoire l'auteur résume les résultats obtenus dans ses recherches, discute plus amplement la signification de la courbe continue de la figure, des points B, D, F, H et K, et de ces parties des courbes qui représentent un équilibre instable et où on a par conséquent affaire à des états divers de sursaturation, comme il les a constatés dans ses recherches sur le chlorure calcique [2]). En partant des chiffres contenus dans les tableaux sur la solubilité des divers hydrates, il arrive à la conclusion qu'aux températures, correspondant aux points B, D, F, H, K, on pourra attendre les transitions suivantes — pourvu qu'un état de sursaturation soit exclu:

en B: $24.4\ H_2O$ (Glace) $+ (Fe_2Cl_6 . 12\ H_2O) \leftrightarrows (Fe_2\ Cl_6 \approx 36.4\ H_2O)$,
„ D: $(Fe_2Cl_6 . 12\ H_2O) + 3.06\ (Fe_2Cl_6 . 7\ H_2O) \leftrightarrows 4.06\ (Fe_2Cl_6 \approx 8.23\ H_2O)$,
„ F: $4.14\ (Fe_2Cl_6 . 7\ H_2O) + (Fe_2Cl_6 . 5\ H_2O) \leftrightarrows 5.14\ (Fe_2Cl_6 \approx 6.61\ H_2O)$,
„ H: $11.5\ (Fe_2Cl_6 . 5\ H_2O) + (Fe_2Cl_6 . 4\ H_2O) \leftrightarrows 12.5\ (Fe_2Cl_6 \approx 4.92\ H_2O)$,
„ K: $6\ (Fe_2Cl_6 . 4\ H_2O) + Fe_2Cl_6 \leftrightarrows 7\ (Fe_2Cl_6 \approx 3.43\ H_2O)$.

Il est donc clair, que par un refroidissement continuel on arrivera toujours à une de ces températures de solidification complète, excepté le cas où la solution a exactement la composition d'un des hydrates. En général on observera

1) Dans le mémoire de M. STORTENBEKER, Zeitschrift für physik. Chem. X, p. 94 et suiv.

2) Ce Recueil VIII, p. 36 et suiv. Zeitschrift für physik. Chem. IV, p. 39.

qu'il se sépare successivement divers hydrates solides de composition diverse; si la solution primitive avait une composition correspondant à un des points finaux des courbes, la solidification commencera et finira à la température qui y correspond; enfin, si le liquide avait la composition d'un des hydrates, il se solidifiera totalement au point de fusion de ce composé.

Quant aux solutions instables, il est à remarquer qu'elles peuvent être sursaturées par rapport à plusieurs hydrates — qu'elles peuvent être en équilibre avec un certain hydrate, mais sursaturées par rapport à un autre; il y en aura qui se solidifieront en partie après cessation de l'état de sursaturation, d'autres qui se concréteront totalement. On pourra se rendre compte de la manière dont se comportera une telle solution, en considérant la position du point, représentant une solution donnée à une température déterminée, par rapport à la position des parties des courbes qui représentent les équilibres stables et instables.

L'auteur en donne un exemple en discutant amplement les courbes P E O et N C B, et les divers plans qui sont limités par leur intersection.

Cependant la question, si les divers états possibles d'équilibre instable sont en effet réalisables, ne peut être décidée que par l'expérience, parce que la séparation d'un corps solide dépend de plusieurs éventualités.

Ainsi par exemple M. Roozeboom remarque que l'hydrate à 7 H_2O ne se forme que difficilement. Par suite de cette circonstance, il a pu poursuivre les courbes FM et DN pour les hydrates à 5 et à 12 H_2O assez loin pour pouvoir constater, qu'elles se rencontrent encore à environ 15° dans un point, correspondant à une composition représentée par 100 $H_2O \approx 13.3\ Fe_2Cl_6$. Il s'en suit que les hydrates à 5 et 12 H_2O peuvent exister en présence d'une telle solution, que celle-ci doit se concréter au-dessous de 15° en produisant un mélange des deux hydrates, et que ceux-ci, au contraire, doivent former un liquide au-dessus de 15°, fait

observé en effet par M. FRITSCHE. C'est le premier exemple, que deux hydrates qui ne se suivent pas dans la série peuvent exister à côté d'une solution. M. FRITSCHE tira de ce fait la conclusion erronée qu'il n'existait pas d'hydrate intermédiaire entre les composés à 5 et 12 H_2O.

A la fin de ce chapitre, M. ROOZEBOOM déclare rétracter la définition donnée par lui du phénomène de sursaturation [1]), et accepte celle de M. BUDDE [2]) qui lui semble plus précise, et qui se formule comme il suit: „Une solution est „sursaturée par rapport à un corps solide déterminé, quand, „étant en contact avec celui-ci, elle en dépose encore da„vantage. Une telle solution contient donc plus de substance „dissoute que la solution saturée, quand celle-ci contient à „la même température plus d'eau que le corps solide.

IV. Pressions de vapeur.

Pour avoir une connaissance complète des équilibres, il resterait encore à faire une recherche sur les pressions de vapeur exercées par les divers systèmes. L'auteur n'a pas fait d'expériences détaillées à ce sujet, et s'est borné à faire quelques déterminations à 15°. Cependant on pourrait déduire le cours schématique des courbes, représentant les pressions de vapeur, d'après les résultats obtenus dans la recherche sur les hydrates du chlorure calcique; seulement l'image générale serait beaucoup plus compliquée à cause de l'existence des nombreux hydrates du chlorure ferrique.

L'auteur en donne un exemple en considérant ce qui se passera avec une solution étendue de chlorure ferrique, quand celle-ci perd continuellement de l'eau à une température constante de 15°.

Au début la pression de vapeur de la solution ne différera pas sensiblement de celle de l'eau pure, mais elle di-

---

1) Ce Recueil VIII, p. 36; Zeitschrift für physik. Chem. IV, p. 40.
2) Naturw. Rundschau 1892, p. 82.

minuera continuellement à mesure que la liqueur se concentre, jusqu'à ce que celle-ci ait atteint la composition qui correspond au point de la courbe BC pour 15°; alors il se sépare du chlorure ferrique à 12 H_2O, et la pression de vapeur restera constante jusqu'à ce que la solution ait disparu par évaporation, et qu'il ne reste que l'hydrate nommé.

Dès lors on peut diminuer la pression, sans que l'hydrate solide perde de l'eau, jusqu'à ce qu'on ait atteint la pression d'équilibre du mélange des hydrates à 12 et 7 H_2O. Dès que la pression autour du sel $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ s'abaisse au-dessous de cette limite, il se transformera en $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$. Durant cette période de transition la pression restera de nouveau constante. Puis la pression diminue de nouveau jusqu'à une certaine limite où il se forme de l'hydrate à 5 H_2O, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on ait obtenu de l'hydrate à 4 H_2O, et finalement du chlorure ferrique anhydre.

L'auteur a déterminé ces limites de pression en plaçant des verres de montre, remplis de solution, sous des exsiccateurs en présence d'acide sulfurique de diverse concentration; la température du local fut maintenue constante de 15°—16°. On trouva bientôt la concentration où l'on n'observe ni absorption ni perte d'eau, et par conséquent la pression de vapeur de l'acide sulfurique qui égale celle du système examiné.

Voici les résultats:

Systèmes.	Pression de vapeur à 15°.
Première solution saturée de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$	6.0 m.m. (de mercure).
" " " " $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$	2.3 " "
Mélange solide des deux hydrates.	1.8 " "
Seconde solution saturée de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$	1.4 " "
" " " " $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$	1.3 " "

M. Roozeboom observa dans le cours de ces expériences,

que le sel solide $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ ne se transformait pas directement, par perte d'eau, en $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, mais que la masse se liquéfiait par la formation de la seconde solution saturée (pression = 1.4 m.m.). Une fois cette solution se transforma après quelque temps en un mélange stable des deux hydrates à 12 et à $7 H_2O$, tandis que la pression de vapeur monta jusqu'à 2.3 m.m.. Une autre fois le sel $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ se liquéfia totalement, et immédiatement après du sel à $5 H_2O$ commença à se déposer. Ce phénomène s'explique par le fait, que le contenu en Fe_2Cl_6 de la seconde solution de l'hydrate à $12 H_2O$ est presque égal à celui de la première solution de l'hydrate à $5 H_2O$. En accord avec ce fait les pressions de vapeur des deux solutions sont presque égales.

Remarquons enfin qu'à la température ambiante le sel à $5 H_2O$ ne perd plus d'eau, même quand il se trouve en présence d'acide sulfurique concentré durant plusieurs semaines.

V. Chaleurs de dissolution.

M. Roozeboom a exécuté quelques expériences sur la chaleur de dissolution des hydrates à 12, 7 et $5 H_2O$. Il constata que les valeurs, positives pour les solutions faibles, décroissent à mesure que la concentration augmente, et finissent par devenir négatives. La chaleur de dissolution dans la solution saturée a toujours une valeur négative. Ce fait, comme l'exige la thermodynamique, est en harmonie parfaite avec celui que la solubilité augmente par élévation de température.

Composition des solutions saturées.

n′ = nombre de mol. de FeC_2l_6 sur 100 mol. de H_2O.
n″ = „ „ „ de H_2O „ 1 „ de Fe_2Cl_6.

Glace.

t.	n′.	n″.
0°	0	∞
— 10°	1.00	100
— 20°.5	1.64	61
— 27°.5	1.90	52.6
— 40°	2.37	42.2
± - 55°	± 2.75	± 36.4

$Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$.

t.	n′.	n″.
12°	12.87	7.77
20°	13.95	7.17
27°	14.85	6.73
30°	15.12	6.61
35°	15.64	6.40
50°	17.50	5.71
55°	19.15	5.22
56°	20.00	5.00
55°	20.32	4.92

$Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$.

t.	n′.	n″.
— 55°	± 2.75	±36.4
— 41°	2.81	35.6
— 27°	2.98	33.6
0°	4.13	24.2
10°	4.54	22.0
20°	5.10	19.6
30°	5.93	16.9
35°	6.78	14.8
36°.5	7.93	12.6
37°	8.33	12.0
36°	9.29	10.8
33°	10.45	9.57
30°	11.20	8.92
27°.4	12.15	8.23
20°	12.83	7.80
10°	13.20	7.57
8°	13.70	7.30

$Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$.

t.	n′.	n″.
20°	11.35	8.81
27°.4	12.15	8.23
32°	13.55	7.38
32°.5	14.29	7.00
30°	15.12	6.61
25°	15.54	6.47

$Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$.

t.	n′.	n″.
50°	19.96	5.01
55°	20.32	4.92
60°	20.70	4.88
69°	21.53	4.64
72°.5	23.35	4.28
73°.5	25.00	4.00
72°.5	26.15	3.82
70°	27.90	3.58
66°	29.20	3.43

Fe_2Cl_6 anhydre.

t.	n′.	n″.
66°	29.20	3.43
70°	29.42	3.40
75°	28.92	3.46
80°	29.20	3.43
100°	29.75	3.33

A. C. O.

Contributions à la connaissance de l'isomorphisme,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

XVI.

L'isomorphisme des ferrates et des sulfates, séléniates, etc.

D'après les recherches de M.M. FRÉMY et ROSE les ferrates ont la même composition que les sulfates, séléniates, etc. M. RETGERS a tâché de décider, s'il existe un isomorphisme direct des ferrates avec les sulfates et d'autres sels du même groupe isomorphe, ou si ces composés se comportent comme les tellurates et les uranates qui, comme on le sait, offrent une divergence sous ce rapport avec le groupe assez étendu des sulfates, séléniates, chromates, tungstates et molybdates.

A cet effet l'auteur a employé la méthode qui consiste dans la formation de cristaux mixtes colorés; en effet la couleur foncée des ferrates se prête très bien à des expériences de ce genre, tandis qu'au contraire la petitesse extrême des cristaux du ferrate potassique ne permet pas de mesurer les angles des cristaux, et d'en déduire des conclusions concernant l'existence de l'isomorphisme.

Pour la préparation du ferrate potassique l'auteur a suivi la méthode de FRÉMY, consistant à faire passer un courant de chlore par une solution concentrée de potasse caustique, tenant en suspension de l'hydroxyde ferrique. On obtient bientôt une solution rouge-foncé de ferrate potassique assez stable. On n'a pas réussi à obtenir le sel en cristaux quelque peu volumineux; en évaporant la solution rouge sur un porte-objet, il se dépose à l'état de prismes ou de pyramides microscopiques.

---

1) Zeitschrift für physikalische Chemie X, p. 529.

Les résultats, obtenus dans ces expériences sur la formation de cristaux mixtes colorés, furent très satisfaisants, et démontrèrent l'isomorphisme du ferrate potassique avec le sulfate potassique et d'autres sels analogues.

Sulfate potassique. Formation de cristaux assez stables rosés, avec une teinte brunâtre, de sorte que la couleur est parfois plutôt d'un rouge vinâtre. La teinte varie, selon la quantité de ferrate, du rose jusqu'à l'absence totale de couleur. La forme des cristaux mixtes est celle du sulfate potassique; l'auteur n'a pu constater le phénomène du dichroïsme ou de l'absorption.

Séléniate potassique. Mêmes phénomènes. Les cristaux mixtes ont une teinte plus foncée que ceux qu'on produit avec le sulfate.

Chromate potassique. Cristaux de couleur brun-foncé assez intense dans les individus quelque peu volumineux.

Tungstate et molybdate potassiques. La formation de cristaux mixtes ne réussit pas aussi facilement qu'avec les sels précédents, à cause de la déliquescence de K_2TuO_4 et de K_2MoO_4, et de la tendance du ferrate potassique à se décomposer à l'évaporation. La meilleure manière de parvenir au but, c'est de dissoudre beaucoup de tungstate ou de molybdate dans le ferrate, préparé avec une lessive potassique très concentrée, et d'évaporer sur un porte-objet à une température peu élevée (40°—50° C.). De temps à temps on transporte le porte-objet sous le microscope pour se convaincre si les cristaux mixtes se sont formés. L'auteur obtint de la sorte presque toujours des aiguilles déliées en employant le molybdate; une fois seulement il réussit à obtenir des aiguilles distinctement colorées par l'emploi du tungstate.

Manganate potassique. L'auteur ne fit pas d'expérience avec ce sel, parce que les deux sels K_2MnO_4 et K_2FeO_4 sont trop foncés.

Tellurate potassique. Résultat toujours négatif; les cristaux du tellurate se séparent toujours totalement

incolores. Le tellurate potassique n'est donc pas isomorphe avec le sulfate correspondant.

XVII.

L'isomorphisme des tellurates et des osmiates.

L'absence de l'isomorphisme des tellurates avec les sulfates, séléniates etc., la différence entre la forme cristalline des tellurates et des autres sels nommés, enfin les idées, déjà énoncées [1]) par l'auteur sur la place occupée par le tellure dans le système naturel des éléments, ont induit l'auteur à faire des recherches sur l'isomorphisme des tellurates avec les osmiates et les ruthéniates.

En dissolvant le tellurate et l'osmiate potassiques dans une lessive concentrée et chaude de potasse, et en abandonnant la liqueur à la cristallisation spontanée, il put se convaincre, à l'aide du microscope, que, à côté des cristaux rose-foncé de l'osmiate, il s'était déposé des tablettes rectangulaires de la même forme que celles du tellurate pur, mais présentant faiblement un dichroïsme du brun jusqu'au jaune brunâtre, et des teintes brunâtres très variées même dans un seul individu. Il est donc évident qu'on a affaire ici à la formation de cristaux mixtes.

Doit-on admettre un isomorphisme direct ou l'existence de l'isodimorphisme entre les deux sels mis en présence l'un de l'autre?

La question ne peut être décidée sans mesures cristallographiques; celles-ci cependant sont inexécutables, à cause de la petitesse des cristaux; l'examen microscopique ne suffit pas pour arriver à quelque résultat positif. Quoique

---

1) Ce Recueil XI, p. 307—309.

l'aspect des cristaux des deux sels soit assez différent, l'auteur, en se basant sur leurs propriétés optiques, croit devoir admettre qu'ils sont orthorhombiques tous les deux, et qu'il y a isomorphisme direct entre l'osmiate et le tellurate.

Quoiqu'il semble étrange que la couleur des cristaux mixtes soit brunâtre et non pas rosée comme on devrait s'y attendre, le phénomène n'a rien qui doive étonner; en effet, il est notoire qu'en général la teinte d'un mélange isomorphe diffère plus ou moins de celle du sel coloré isolé, prenant part à la formation des cristaux mixtes. On observe le phénomène dans les mélanges isomorphes de K_2MnO_4 et K_2SO_4 (qui sont bleus et non pas verts), plus fortement encore dans ceux de K_2CrO_4 et K_2FeO_4, etc.

On pourrait tirer un argument important contre l'isomorphisme des sels examinés de la teneur différente en eau de cristallisation. Selon M. Frémy, la composition de l'osmiate potassique est exprimée par la formule $K_2OsO_4 + 2$ aq, tandis que Berzélius trouva pour le tellurate la composition correspondant à $K_2TeO_4 + 5$ aq.

M. Retgers a levé cette difficulté en démontrant que, selon le degré d'alcalinité de la solution, le sel se dépose sous forme de cristaux faiblement réfringents ayant la composition $K_2TeO_4 + 5$ aq., ou fortement réfringents contenant 2 moléc. d'eau sur une molécule de K_2TeO_4. Il est probable que c'est le dernier sel qui s'associe à l'osmiate dans les formations mixtes.

Il est à remarquer que le tellurate nommé ne se dépose jamais à l'état anhydre, même d'une lessive potassique chaude et concentrée.

Des expériences avec des solutions mélangées d'osmiate potassique et de sulfate ou séléniate potassique donnèrent pour résultat, qu'il ne se forme pas de mélange isomorphe; il en est de même du ruthéniate potassique.

Le résultat fut encore négatif, quand on faisait cristalliser des mélanges de ruthéniate et d'osmiate potassiques dans une liqueur alcaline.

Il est donc clair que, malgré l'analogie de composition chimique, les ruthéniates occupent, sous le rapport de l'isomorphisme, une place isolée.

Remarquons enfin que les expériences avec l'iridate, le cuprate, le thalliate et le bismuthate potassiques ne donnèrent aucun résultat positif.

XVIII.

Appendice au Chapître X [1]).

M. Retgers rappelle à l'égard du chromate ammonique $(AzH_4)_2CrO_4$, qu'il a nié dans un mémoire antérieur [2]) l'isomorphisme de ce sel réputé comme orthorhombique avec le sulfate sodique anhydre, et avec les sels K_2SO_4, K_2CrO_4, etc.

Or M. Muthmann, en examinant de beaux cristaux du chromate ammonique, préparés par M.M. Jäger et Krüss, démontra que le sel est monoclinique et non pas orthorhombique, et M. Wyrouboff lui-même qui avait donné au sel en question une place dans le système orthorhombique, confirma les résultats de M. Muthmann.

L'auteur appuie sur le fait que la découverte de M. Muthmann est en parfait accord avec les vues énoncées par lui, et fixe de nouveau l'attention sur le danger qu'on encourt en voulant déduire l'existence de l'isomorphisme d'une analogie des angles de deux cristaux, comme l'a fait M. Wyrouboff par rapport aux composés $(AzH_4)_2CrO_4$ en Na_2SO_4.

Quant à la relation qui existe entre le chromate ammonique et le sulfate ammonique, il est clair, d'après la décou-

---

1) Ce Recueil, T. X, p. 242. Zeitschrift für physik. Chem. VIII, p. 24 (1891).

2) Ce Recueil, T. X, p. 245. Zeitschrift für physik. Chem. VIII, p. 40 (1891).

verte de M. Muthmann, qu'il ne peut être question d'un isomorphisme direct entre ces deux sels.

Cependant ces deux sels sont isodimorphes, comme on devrait s'y attendre. M. Wyrouboff examina les cristaux mixtes, contenant les deux composés, et trouva que les mélanges de 0—51 p. c. de $(AzH_4)_2CrO_4$ sont orthorhombiques, tandis que ceux qui contenaient de 86 jusqu'à 100 p. c. de $(AzH_4)_2CrO_4$ sont monocliniques. Il y a donc encore ici (comme en général dans les séries des mélanges isodimorphes) une grande lacune.

M. Wyrouboff, en se basant sur l'analogie d'un seul angle des cristaux et sur des accolements parallèles des deux sels, admet l'analogie cristallographique du chromate avec le sulfate ammonique.

M. Retgers discute amplement cette question; nous ne nous arrêterons pas à sa polémique contre les vues du minéralogiste russe, et nous nous bornerons à dire que l'auteur n'est pas du tout d'accord avec la manière dont M. Wyrouboff tâche de démontrer la connexion minéralogique entre les deux sels nommés.

Par contre il attache une grande valeur à la grande analogie de forme entre le chromate, le séléniate et le molybdate ammonique, analogie signalée par M. Wyrouboff dans son mémoire. En effet la concordance de l'aspect extérieur et des angles des cristaux est si frappante, qu'on admettra sans hésiter l'existence de l'isomorphisme entre les trois sels cités.

A la fin de ce chapitre M. Retgers donne le tableau suivant des sulfates, séléniates etc. de métaux du groupe du potassium, modifié d'après les découvertes de ces derniers temps, et remplaçant le tableau donné dans un mémoire antérieur de l'auteur [1]).

---

1) Ce Recueil, T. X, p. 247. Zeitschrift für phys. Chem. VIII, p. 54.

Composition	Système cristallin et proportion des axes.
	Orthorhombiques (pseudo-hexagonales).
K_2SO_4.	0.5727 : 1 : 0.7464 (MITSCHERLICH).
$(AzH_4)_2SO_4$. .	0.5643 : 1 : 0.7310 (MITSCHERLICH).
Rb_2SO_4	0.578 : 1 : 0.747 (BUNSEN).
Cs_2SO_4	
Tl_2SO_4	0.5539 : 1 : 0.7319 (v. LANG).
K_2SeO_4	0.5695 : 1 : 0.7297 (MITSCHERLICH).
Rb_2SeO_4. . . .	
Cs_2SeO_4 . . .	
Tl_2SeO_4	
K_2CrO_4	0.5638 : 1 : 0.757 (MITSCHERLICH).
Rb_2CrO_4. . . .	
Cs_2CrO_4. . . .	
K_2MnO_4. . . .	0.5638 : 1 : 0.757 (MITSCHERLICH).
Rb_2MnO_4. . .	
Cs_2MnO_4 . . .	
K_2WO_4	
K_2MoO_4. . . .	
K_2FeO_4	
	Monocliniques.
$(AzH_4)_2SeO_4$. .	1.758 : 1 : 1.206 β : 77°15′ (TOPSOË).
$(AzH_4)_2CrO_4$.	1.815 : 1 : 1.222 β : 77°41′ (MUTHMANN).
$(AzH_4)_2MoO_4$.	1.757 : 1 : 1.206 β : 80°7′ (MARIGNAC).
Tl_2CrO_4. . . .	Probablement orthorhombique.

Quant au chromate sodique et aux deux hydrates à 2 et à 4 H_2O, l'auteur reçut un échantillon du dernier composé de M. WYROUBOFF et y trouva de même 4 H_2O.

Les sulfotungstates et sulfomolybdates potassiques et ammoniques.

Dans un appendice au chapitre XVIII l'auteur fixe l'attention sur l'isomorphisme des sels nommés, cristallisant dans le système orthorhombique et paraissant sous forme de cristaux analogues, dont les rapports axiaux sont à peu près les mêmes, comme le montre l'aperçu suivant:

K_2WS_4. . . . a : b : c = 0.7495 : 1 : 0.5665 (KALKOWSKY).
$(AzH_4)_2WS_4$. a : b : c = 0.7783 : 1 : 0.5675 (VATER).
$(AzH_4)_2MoS_4$ a : b : c = 0.7845 : 1 : 0.5692 (HAUSHOFER).

M. Vater démontra en outre, il y a quelques années [1]), que le sulfotungstate ammonique de couleur orangé clair devient rouge foncé par l'association d'une petite quantité de sulfomolybdate ammonique.

Ce fait induisit l'auteur à rechercher si le sulfomolybdate potassique se combinait avec le sulfate potassique pour former des crixtaux mixtes. Ses expériences exécutées suivant la méthode de coloration ne donnèrent cependant aucun résultat. Il en était de même, quand il employait les sels correspondants ammoniques.

L'auteur remarque enfin, que les oxysulfotungstates et oxysulfomolybdates potassiques sont bien véritablement des composés chimiques définis à proportion invariable de soufre et d'oxygène, et que, par conséquent, il ne peut pas être question de l'existence de l'isomorphisme entre ces sels.

XIX.

Les cristaux mixtes du salmiac et du chlorure ferrique.

M. Bakhuis Roozeboom trouva [2]) que la substance qui se mélange au chlorure ammonique pour former les cubes jaune-brunâtre qui se déposent dans une solution de salmiac, contenant du chlorure ferrique, est le sel $Fe_2Cl_6 \cdot 7$ aq. et non pas le sel double $4\ AzH_4Cl + Fe_2Cl_6 + 2$ aq., comme l'avaient supposé M.M. Lehmann et Retgers. Il admet que les cubes colorés sont des cristaux mixtes, contenant une modification de l'hydrate cité, et appartenant au système régulier.

M. Retgers n'est pas du même avis. Il rappelle que le

---

1) Zeitschr. für Krystall., 10, p. 393.

2) Ce Recueil, T. XII, p. 37. Zeitschrift für physik. Chem. X, p. 145.

salmiac se mélange de même avec des bichlorures, de nature et de forme cristalline très différente, pour former des cubes à double réfraction très forte. Ce fait isolé, qu'on ne retrouve presque pas dans d'autres corps analogues, lui semble une anomalie.

L'auteur trouve en outre un argument contre l'explication de M. Roozeboom dans la double réfraction et le dichroïsme très considérables des cubes colorés, surpassant de beaucoup l'intensité des mêmes phénomènes dans de véritables cristaux mixtes. M. Retgers revient sur la question, et tâche de réfuter quelques arguments qu'on a cité à l'appui de la présence d'un hydrate de chlorure ferrique régulier dans les cristaux mixtes.

De même que M. Roozeboom, l'auteur constata que les cubes biréfringents deviennent bientôt isotropes. M. Roozeboom explique ce phénomène ou par le fait que la double réfraction, observée au début, est causée par une tension intérieure, ou en admettant que l'hydrate $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, monoclinique au début, se transforme après quelque temps à la température ambiante dans la modification régulière.

M. Retgers remarque là-dessus: 1°. qu'on ne connaît point d'exemples, qu'une des parties constituantes d'un mélange isomorphe passe de l'état stable à l'état instable; l'inverse a toujours lieu, comme on peut l'observer dans la transformation du soufre monoclinique, de l'acide arsénieux vitreux, de l'iodure mercurique jaune, etc.; 2°. qu'on n'a observé aucun cas où la tension intérieure et la double réfraction, dues à la formation de véritables mélanges isomorphes, disparaissent à la température ambiante; au contraire, ces cristaux mixtes réguliers, présentant des anomalies optiques, persistent indéfiniment dans leur état primitif; M. Brauns, autorité compétente au sujet des anomalies optiques, assure que, un seul cas mal étudié excepté, tous les cristaux réguliers anormaux, obtenus par lui par mélange isomorphe, ont conservé leur double réfraction après plusieurs années.

L'auteur explique la disparition remarquable de la double

réfraction dans les cubes de salmiac ferrifères, pendant laquelle ceux-ci se ternissent ordinairement, de la manière suivante.

Au début des particules du chlorure ferrique hydraté double réfringent se rangent parmi les molécules de salmiac. L'équilibre instable entre les deux sels, se trouvant en contact intime, ne peut durer. Il se forme bientôt du sel double à $2\,H_2O$ et 5 mol. de H_2O sont éliminées. Cette eau favorise la propagation de la transformation chimique. La formation d'agrégats irréguliers de molécules du sel double donne lieu à la perte de la double réfraction et au trouble laiteux des cubes.

Quant au phénomène décrit par M. Roozeboom, c'est à dire l'existence de cubes centraux isotropes dans les cubes de salmiac, entourés d'une marge divisée en secteurs, M. Retgers n'y attache aucune valeur décisive.

A la fin l'auteur remarque, que les cristaux mixtes du salmiac avec $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ etc. montrent de même la perte rapide de la double réfraction, accompagnée de l'apparition d'un trouble laiteux.

A. C. O.

L'iodure de méthylène comme dissolvant,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

M. Retgers a observé que l'iodure mercurique se dissout aisément dans l'iodure de méthylène CH_2J_2, liquide très dense (poids spéc. 3.338), employé souvent, d'une part,

1) La solubilité de HgJ_2 dans le CH_2J_2. Zeitschr. f. anorg. Ch. III, p. 252. — La solubilité de quelques iodures métalliques et de quelques métalloïdes dans le CH_2J_2. Ibid. III, p. 343.

dans le but de séparer mécaniquement les mélanges de corps de poids spécifiques différents (p. e. en minéralogie); d'autre part, quand il s'agit de déterminer les poids spécifiques de très petites particules de corps solides.

La solubilité du HgJ_2 augmente considérablement avec l'élévation de la température:

à 180°	100 p.	CH_2J_2	dissolvent	58	p. d.	HgJ_2
à 100°	„	„	„	16.6	„	„
à 15°	„	„	„	2.5	„	„

Au refroidissement le HgJ_2 se dépose en forme de grandes aiguilles jaunes qui peuvent se transformer spontanément en HgJ_2 rouge. A une température plus basse le sel cristallise en forme de cristaux quadratiques rouges.

En poursuivant ces recherches M. Retgers a déterminé d'abord la solubilité de quelques autres iodures dans le même dissolvant:

à 10°	100 p. de	CH_2J_2	dissolvent	22.9	p.d.	SnJ_4.	p.sp.	d.l.	sol.	3.481
à 12°	„	„	„	„	17.4	„ AsJ_3	„	„	„	3.449
à 12°	„	„	„	„	11.3	„ SbJ_3	„	„	„	3.453
à 12°	„	„	„	„	0.15	„ BiJ_3	„	„	„	3.340

La solubilité des trois premiers iodures est plus notable à une température élevée. Au refroidissement les corps se déposent en forme de beaux cristaux. On peut poser comme règle générale, que la solubilité des quatre iodures et l'augmentation de celle-ci avec la température diminuent avec l'élévation des poids atomiques.

La solubilité d'un mélange de SnJ_4 et AsJ_3 est plus grande que celle des deux corps à part; le poids spécifique de la solution est de 3.61 [1]).

---

1) D'autres iodures (PbJ_2, CdJ_2, FeJ_2, TlJ, AgJ, Hg_2J_2 et Cu_2J_2) sont insolubles dans le CH_2J_2.

Le SnJ_4, AsJ_3, SbJ_3 et BiJ_3 se dissolvent de même dans le benzène, le toluène et le xylène (et comme on le savait déjà, dans l'éther et le sulfure de carbone).

Voici la solubilité de quelques métalloïdes dans le CH_2J_2:

à 10°	100	p.	de	CH_2J_2	dissolvent		10	p.	de	soufre.
„	„	„	„	„	„	„	1.3	„	„	sélénium.
„	„	„	„	„	„	„	0.1	„	„	tellure.

L'iode et le phosphore jaune se dissolvent également; le phosphore rouge, l'arsénic et l'antimoine sont insolubles.

L. D. B.

Le phosphore rouge n'est pas amorphe,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

L'auteur a constaté que le phosphore rouge sablonneux du commerce n'est pas amorphe, comme on l'accepte généralement. Il a observé que les particules très petites, mouillées par de l'iodure de méthylène, et examinées sous le microscope, sont transparentes et colorées en rouge. Il est nécessaire d'employer le liquide mentionné, parce que le phosphore rouge (comme le phosphore blanc) est très réfringent. En examinant le corps entre deux nicols, on peut constater aisément, qu'il existe deux positions, placées perpendiculairement, dans lesquelles la lumière est extincte. Donc le phosphore rouge étant cristallin et bi-réfringent, il faut abandonner le terme: „phosphore amorphe". L'auteur n'a pas observé le phénomène de pléochroïsme, la couleur rouge étant la seule qui se manifeste. Quoique le système cristallin n'ait pu être déterminé, M. R. suppose que le phosphore rouge soit hexagonal, car tous les éléments cristallisent, soit dans le système régulier, soit dans le

1) Z. f. anorg. Chem. III, p. 399.

système hexagonal. L'auteur appelle encore l'attention sur le fait, que le phosphore blanc se transforme spontanément en phosphore rouge sous l'influence de la lumière solaire, et fait remarquer que ce phénomène peut être cité en faveur de l'état cristallin du phosphore rouge, parce que jusqu'ici l'on ne connaît aucun exemple d'une transformation spontanée de l'état cristallin d'une substance en une modification amorphe.

L'auteur émet encore l'hypothèse, que la troisième modification du phosphore, à savoir le phosphore métallique de Hittorf, soit identique avec le phosphore rouge. Les poids spécifiques ne diffèrent que peu, la conductibilité électrique est à peu près la même; tous les deux sont (presque) infusibles et, en forme de très petites particules, présentent la même couleur rouge. Le phosphore rouge serait donc un agrégat micro-cristallin du même corps qui, comme phosphore métallique, se présente sous forme de cristaux nets.

L. D. B.

Préparation de l'orthodinitrobenzine,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN [1]).

Par l'action de l'acide azotique sur la nitrobenzine il se forme surtout de la m-dinitrobenzine, peu d'o-dinitrobenzine, et encore moins de p-dinitrobenzine.

En préparant la m-dinitrobenzine, il se forme un résidu,

---

1) D. Ch. Ges. 26, p. 266 (1893).

contenant encore ces trois corps. Pour en isoler l'o- et la p-dinitrobenzine, M.M. Rinne et Zincke ont donné une méthode, se basant sur une recristallisation dans l'acide acétique et dans l'alcool. L'auteur s'est servi avec succès pour le même but de l'acide azotique du commerce (d'une densité au moins de 1.4), dans lequel la m-dinitrobenzine, encore présente, se dissout beaucoup plus que ce n'est le cas avec l'o-dinitrobenzine. Le chemin suivi est celui-ci. On dissout le résidu (de la préparation de la m-dinitrobenzine) dans de l'acide azotique, et l'on chauffe le liquide pendant quelque temps pour décomposer certaines substances accessoires qui empêcheraient d'avoir directement un produit pur. La solution chaude est versée dans de l'acide azotique froid en quantité 5 à 6 fois plus grande. En travaillant ainsi, il se forme bientôt un dépôt d'o-dinitrobenzine assez pure. On doit prendre soin de filtrer, quand ce dépôt est devenu assez abondant; si on attendrait trop longtemps, il contiendrait de la m-dinitrobenzine. On lave le précipité avec de l'acide azotique. L'o-dinitrobenzine doit être cristallisée encore une fois dans de l'alcool, afin d'être pure (point de fusion 115°). En opérant de cette façon, l'auteur a isolé de 5 kilogr. de résidu plus de 800 gr. d'o-dinitrobenzine, soit 15—20 pour cent. Il fait observer, comment l'o-dinitrobenzine se prête à la préparation de différentes autres combinaisons (p. e. l'o-nitro-anisol etc.), et qu'il s'occupe de plusieurs réactions concernant l'o-dinitrobenzine.

E. M.

Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants etc.,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN [1]).

Ce mémoire est en partie la suite d'un travail antérieur de l'auteur, publié dans ce Recueil [2]), concernant la solubilité etc. de diverses substances chimiques dans de l'alcool méthylique, comparée avec celle dans de l'alcool éthylique. L'auteur traite de la solubilité du gaz ammoniaque [3]) dans l'alcool méthylique, laquelle surpasse beaucoup celle dans l'alcool éthylique. Le même phénomène se rencontre chez des corps de nature diverse, tels que le cyanure de potassium, l'iodure de potassium, le cyanure mercurique, le chlorhydrate d'hydroxylamine. Aussi la solubilité du méthylate de sodium dans l'alcool méthylique est plus grande que celle de l'éthylate de sodium dans l'alcool éthylique; et, ce qui est frappant, le premier ne brunit pas à l'air (sec). Il s'ensuit d'après l'auteur, que l'éthylate de sodium s'oxyde plus facilement, et offre par conséquent un corps réducteur plus énergique. Ceci est démontré aussi par l'expérience; la m-dinitrobenzine p. e. est transformée en dinitroazoxybenzine par une solution éthylalcoolique de soude, tandis qu'une solution de soude dans de l'alcool méthylique ne réagit pas d'une manière sensible. Déjà M. WILLGERODT a fait connaître la différence des deux alcoolates à cet égard. Quand on veut substituer les groupes AzO_2 par des oxyalkyles [4]), il faut par conséquent se servir d'une solution méthyl-alcoolique de soude. En revanche, on doit se servir d'une solution éthyl-alcoolique de potasse (cette base

---

1) D. Ch. Ges. 26, p. 268 (1893).

2) Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas, T. XI, p. 112.

3) l. c. p. 155.

4) Voir p. e. ce Recueil T. IX, p. 190.

vaut mieux que la soude dans ce cas), quand le groupe AzO_2 doit être transformé en AzH_2. Avant M. Willgerodt, Dumas et Péligot faisaient déjà observer, que l'alcool éthylique s'oxyde plus facilement par de l'éponge de platine et de l'air, que ne le fait l'alcool méthylique; ceci est de même le cas en solution aqueuse avec du permanganate de potassium, et encore sans l'intermédiaire d'eau. Le chlore réagit de même lentement sur l'alcool méthylique (Dumas et Péligot). Le chlorure de chaux sec n'attaque pas l'alcool méthylique à la température ordinaire (Goldberg). L'auteur fit quelques expériences comparatives avec le chlore et le brome. Surtout avec ce dernier corps, la différence est marquante, et on pourrait même se servir d'une solution de brome dans de l'alcool méthylique (p. e. dans des expériences d'addition); la réaction très lente des corps nommés s'opère suivant l'auteur d'après l'équation:

$$CH_3 . OH + Br_2 = CH_2O + 2\ HBr.$$

Le titre d'une solution d'iode dans de l'alcool méthylique ne change pas d'une façon sensible.

Comme dissolvant, l'alcool méthylique a quelquefois plus d'analogie avec son homologue inférieur l'eau, dans d'autres cas cependant il a plus d'analogie avec ses homologues supérieurs, en première ligne avec l'alcool éthylique. Les propriétés de l'alcool méthylique ne sont cependant pas toujours intermédiaires entre celles de l'eau et de l'alcool éthylique. C'est ainsi p. e., que beaucoup de substances organiques qui sont insolubles ou peu solubles dans de l'eau, se dissolvent plus facilement dans de l'alcool méthylique que dans de l'alcool éthylique.

E. M.

Sur une réaction peu connue des azotites et ses applications,

PAR M. CH. M. VAN DEVENTER [1]).

En ajoutant à une solution très diluée d'azotite de potassium quelques gouttes d'une solution de ferrocyanure de potassium, et ensuite un peu d'acide acétique, la solution se teint en jaune; cette réaction fut décrite en 1851 par M. SCHÄFFER [2]). L'auteur a tâché d'en faire connaître la nature et d'y baser quelques applications. La réaction consiste d'après M. VAN DEVENTER dans la transformation par voie d'oxydation du ferrocyanure de potassium en ferricyanure de potassium suivant l'équation suivante:

$$2\,K_4FeCy_6 + 2\,H\,AzO_2 + 2\,C_2H_4O_2 =$$
$$= K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,K\,C_2H_3O_2 + 2\,AzO + 2\,H_2O.$$

L'auteur a démontré la formation de ce dernier cyanure, et a dosé l'oxyde azotique. Il recommande cette réaction pour la préparation de l'oxyde azotique pur. Elle offre quelques difficultés, quand on veut se procurer un courant de ce gaz, parce que le mélange de ferrocyanure de potassium, d'azotite de potassium et d'acide acétique doit être fortement agité, pour que la réaction s'accomplisse d'une façon assez complète.

On pourrait se servir aussi de cette transformation comme réaction qualitative, dans le cas où on a affaire à des azotites en présence d'azotates, supposé toutefois que la concentration ne soit pas trop limitée. Enfin M. VAN DEVENTER a basé sur cette réaction une méthode quantitative pour la détermination de l'acide azoteux et des azotites, en dosant le gaz oxyde azotique dans un tube calibré (voir la figure dans le mémoire original),

---

1) D. Ch. Ges. 26, p. 589 (1893).

2) Jahresber. f. Chem. 1851; Ann. d. Chem. 1851.

ce qui donne des résultats assez corrects, et bien à comparer avec ceux que donne la méthode de PÉAN DE ST. GILLES (avec du permanganate de potassium).

E. M.

Sur l'application de la réaction de Schäffer sur les azotites pour l'examen de l'eau potable,

PAR M.M. CH. M. VAN DEVENTER et B. H JÜRGENS [1]).

M. SCHÄFFER avait déjà observé que sa réaction pouvait déceler une quantité minime d'azotite dans de l'eau potable. Les auteurs ont fait une étude spéciale de cette réaction.

Sa sensibilité doit être une fonction de la quantité de ferricyanure de potassium, exigée pour provoquer une couleur jaune, et encore de la quantité de ferricyanure formée avec une quantité donnée d'un azotite. L'oxyde azotique auquel la réaction donne naissance est oxydé au dépens de l'oxygène libre de l'eau, en donnant la combinaison Az_2O_3 ou AzO_2 qui oxyde à son tour une nouvelle quantité du ferrocyanure de potassium, et donne par conséquent une nouvelle quantité de ferricyanure. Donc la présence d'oxygène libre favorise la réaction. La quantité d'azotite dissoute dans l'eau au début, influence pourtant la quantité d'oxygène libre transformable dans l'agent oxydant du ferrocyanure.

M. J. C. THRESH a même fondé sur ce principe une méthode de dosage pour l'oxygène libre, mais en se servant de l'iodure de potassium-amidon, et en titrant l'iode

---

1) D. Ch. Ges. 26, p. 932 (1893). Voir ce Recueil T. XII, p. 235.

devenu libre (avec du thiosulfate). Les auteurs suivaient le même chemin, sauf qu'ils ne se servaient pas d'un appareil compliqué, afin d'éliminer l'influence perturbatrice de l'air atmosphérique, mais seulement d'une couche de paraffine (liquide) sur l'eau à titrer. Le dosage de l'oxygène libre de l'eau se fait de la manière suivante. On ajoute à l'eau de l'iodure de potassium et un peu de paraffine, on l'acidule avec de l'acide sulfurique, et on ajoute successivement une quantité connue d'azotite de potassium, en titrant chaque fois. Si l'on connaît la quantité de la solution de thiosulfate pour celle de l'azotite ajouté, le surplus employé de thiosulfate vient en compte de l'oxygène libre de l'eau.

Les résultats sont très satisfaisants. Aussi cette méthode l'emporte sur celle de SCHÄFFER quant au dosage de l'oxygène libre de l'eau (en employant du ferrocyanure de potassium, de l'azotite de potassium, de l'acide sulfurique et en titrant avec une solution de permanganate de potassium). Mais comme réactif sur les azotites dans l'eau (potable), en se servant de l'acide acétique (au lieu de l'acide sulfurique qui a des inconvénients), et en éliminant l'influence de l'air atmosphérique (pour se soustraire à l'influence de Cl, Az_2O_3 etc. de l'atmosphère du laboratoire) d'après la méthode indiquée plus haut, la réaction de SCHÄFFER au contraire semble l'emporter sur la première méthode. La réaction de SCHÄFFER est de même moins affectée par la présence d'un peu d'eau oxygénée, ou d'oxygène dissous ou d'air atmosphérique.

E. M.

Note relative à la communication sur le dosage gazométrique des azotites au moyen de la réaction de Schäffer,

PAR M. CH. M. VAN DEVENTER [1]).

L'auteur observe, qu'une erreur s'est glissée dans son mémoire [2]) sur le dosage des azotites, en ce qui concerne la correction à faire par suite de la solubilité du gaz oxyde azotique dans le liquide, cette solubilité étant influencée d'une manière très notable par la présence de sels.

E. M.

Etude sur la carpaïne, l'alcaloïde des feuilles du carica Papaya Linné,

PAR M. J. J. L. VAN RIJN [3]).

Le Carica Papaya est un arbre de l'Amérique tropicale, décrit pourtant aussi comme indigène des Indes orientales par les Chinois, avant la découverte de l'Amérique, de sorte qu'on peut admettre aussi l'origine indienne. Le tronc simple, d'une matière peu solide et exempt de bois, s'élève jusqu'à 7 M. de hauteur, et sa cime se couronne de feuilles digitées, ayant un limbe mou, d'un vert foncé, de 20—40 cent. de long et de large, montées sur des pétioles de 30—50

---

1) D. Ch. Ges. 26, 958.

2) D. Ch. Ges. 26, 589. — Ce Rec. T. XII, p. 235.

3) Thèse pour obtenir le grade de docteur ès sciences: Ueber das Carpain, das Alcaloid der Blätter von Carica Papaya. Marburg 1892.

centimètres. Dans tous les organes se trouve un latex blanc qui contient, selon les recherches de WITTMACK et ROY, une substance pepsinogène, nommée papaïne ou papayotine; PECKOLT y trouva aussi trois acides et une substance huileuse. En 1889 M. GRESSHOFF parvint à isoler, des feuilles du Carica Papaya, un alcaloïde qu'il nomma, en combinant les premières syllabes des deux noms, carpaïne [1]).

Cette base que M. VAN RIJN se proposa de soumettre à une étude plus détaillée, fut préparée par lui en chauffant à 60° les feuilles desséchées et pulvérisées pendant 8 à 10 heures avec de l'alcool ammoniacal; après filtration l'alcool fut distillé, et le résidu fut repris par de l'eau acidulée. Après traitement par de l'éther, la solution aqueuse fut rendue alcaline par de la soude caustique, puis épuisée de nouveau par de l'éther qui laissa, en s'évaporant, la carpaïne sous forme de cristaux jaunâtres qu'on purifia par une nouvelle cristallisation dans de l'alcool absolu.

La carpaïne pure est une substance cristallisée, formant des prismes clinorhombiques de saveur très amère, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme et l'alcool. Le point de fusion se trouve à 119°.5, non corrigé, ou à 121° corrigé. L'alcool absolu en dissout à 12° C. 10.77 %, l'alcool du poids spécifique 0.950 à 11° C. 0.17 %, l'essence de pétrole à 13° C. 1.02 %, l'éther à 12° 3 %, l'alcool amylique à 14° 10.4 %, le benzène à 16° 18.14 %, tandis que le chloroforme la dissout en chaque proportion.

La carpaïne en dissolution alcoolique dévie le rayon polarisé à droite; la rotation moléculaire $[\alpha]_D$ est de 21°54,7′.

La solution du chlorhydrate donne les réactions suivantes:

chlorure platinique: précipité jaune, insoluble, passant à l'état cristallisé;

chlorure aurique: précipité jaune, cristallin après quelque temps, pouvant être recristallisé dans de l'alcool;

---

1) Voir ce Recueil, T. IX, p. 310.

iodure double de potassium et de mercure: précipité blanc, se cristallisant dans de l'alcool;

acide phosphomolybdique: précipité jaunâtre non cristallisé;

acide phosphotungstique: précipité blanc;

solution d'ammoniaque: précipité blanc cristallisé;

acide picrique: précipité jaune;

azotite de potassium: précipité blanc cristallisé;

solution d'iode dans de l'iodure de potassium: précipité.

La carpaïne n'est pas précipitée en solution acide par le tannin, et ne produit point de couleur caractéristique avec les réactifs usuels.

L'analyse élémentaire conduit à la formule $C_{14}H_{25}AzO_2$. L'auteur prépara et analysa les dérivés suivants:

$$[C_{14}H_{25}AzO_2 . HCl]_2PtCl_4$$
$$[C_{14}H_{25}AzO_2 . HCl . AuCl_3]_2 + 5\ H_2O$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HCl$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HBr$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HI$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . H_2SO_4 + 3\ H_2O$$
$$C_{14}H_{25}AzO_2 . HAzO_3 + H_2O.$$

En traitant la carpaïne par l'iodure d'éthyle, l'auteur réussit à préparer le iodhydrate d'éthyl-carpaïne, combinaison dont il isola par l'hydrate de potasse la base libre. La carpaïne est donc une amine secondaire.

Les combinaisons analysées sont les suivantes:

$$[C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . HCl]_2PtCl_4 + 3\ H_2O$$
$$C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . HCl . AuCl_3$$
$$C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2.$$

L'éthylcarpaïne, traitée de nouveau par l'iodure d'éthyle, se combine avec une molécule de ce dernier. Au moyen du chlorure d'argent l'auteur s'en procura l'éthylchlorure d'éthyl-carpaïne, et analysa les dérivés suivants:

$$[C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . C_2H_5Cl]_2PtCl_4$$
$$C_{14}H_{24}(C_2H_5)AzO_2 . C_2H_5Cl . AuCl_3 .$$

La préparation de la base libre ne réussit pas.

Pour mieux démontrer le caractère d'amine secondaire de la carpaïne, l'auteur prépara la nitroso-carpaïne en traitant la solution du chlorhydrate de carpaïne par l'azotite de potassium. Le produit cristallisé, fondant à 144°—145° C., donnait la réaction de LIEBERMANN, mais point de coloration par les réactifs de FROEDE ou de ERDMANN, et avait la composition :

$$C_{14}H_{24}(AzO)AzO_2.$$

La carpaïne ne contient pas le groupe OCH_3, et non plus le groupe OH. Au moins la recherche du premier, selon la méthode de ZEISEL, avait un résultat négatif, et le traitement par le chlorure de benzoyle et par le chlorure d'acétyle, de même que par l'acide acétique anhydre, ne donna aucun produit substitué.

L'oxydation au moyen du permanganate de potassium donna de l'ammoniaque et un acide exempt d'azote, qui ne put être défini, à cause de sa quantité insuffisante.

L'auteur ajoute à cette étude très élaborée de la nature chimique du nouveau corps la description de quelques expériences sur son action physiologique, qu'il suffira d'avoir mentionnées.

H. P. W.

Sur le dosage de l'oxygène dissout dans l'eau,

PAR M. G. ROMIJN [1]).

Parmi les recherches chimiques sur l'impureté de l'eau des rivières et des canaux, le dosage de l'oxygène dissout

1) Thèse pour obtenir le grade de docteur en pharmacie, Leiden, 1893. STEHGERS, Apeldoorn, éditeur.

mérite plus d'attention qu'on n'y attache généralement. Il est probable qu'aucune substance ne s'y trouvera en relation plus intime avec les fonctions microbiennes. Pour que cette relation puisse être établie, il faut absolument que le dosage de l'oxygène devienne de beaucoup plus simple qu'il ne l'est aujourd'hui, en premier lieu qu'il puisse être effectué au moyen d'appareils portatifs, en peu de temps, et dans toutes les circonstances. Ce ne sera que quand ceux qui s'occupent de l'hygiène pourront disposer d'une telle méthode, qu'on pourra s'attendre à rencontrer un jour le dosage de l'oxygène parmi les recherches usuelles dans l'examen des eaux, et ce n'est qu'alors qu'on pourra se former une notion des conditions de la vie des êtres anaërobies dans la nature, sur l'influence des plantes vertes sur les matières organiques dissoutes dans l'eau, et sur beaucoup d'autres questions importantes.

L'auteur s'est proposé de fournir une méthode suffisant au but indiqué. En passant en revue les diverses méthodes décrites dans la littérature, il remarque qu'on peut diviser celles-ci en deux catégories: méthodes gazométriques et méthodes volumétriques. Les premières ne sauraient être effectuées que dans un laboratoire, ce qui exige le transport de l'eau, et de plus un laps de temps écoulé entre la détermination et la prise de l'échantillon. Or pendant ce temps, l'oxygène diminuera dans une eau qui contient beaucoup de bactéries et de matière oxydable, et autrement, si l'échantillon n'est pas conservé et manipulé absolument à l'abri de l'air, il peut s'y dissoudre une quantité inconnue d'oxygène. Pour cela les méthodes gazométriques resteront probablement des méthodes de laboratoire, ne se prêtant pas à des recherches d'hygiène appliquée. Les méthodes volumétriques en second lieu se groupent en deux classes: celles qui exigent le courant d'un gaz quelconque exempt d'oxygène, et celles qui s'en dispensent.

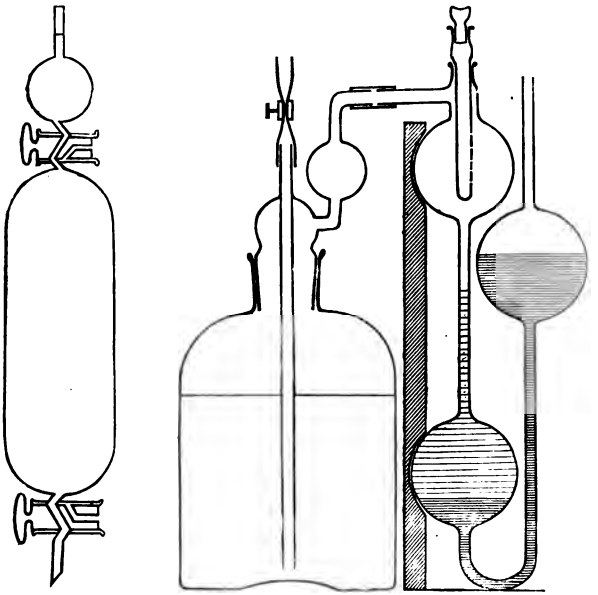
Au point de vue de simplicité, les dernières sont préférables. Elles ont toutes un trait commun. Il faut que

l'oxygène, contenu dans l'échantillon soumis à l'examen, soit absorbé hors du contact de l'atmosphère par une quantité connue et plus que suffisante d'un réactif, puis que ce réactif subisse un changement qui le rende propre à être titré à l'air. Par exemple l'ancienne méthode de Mohr fait absorber l'oxygène par un sel ferreux en solution alcaline; puis en rendant la liqueur acide, on s'arrange de façon qu'on puisse doser à l'air la quantité de sel ferreux non oxydé.

C'est aussi ce principe que l'auteur a appliqué. D'abord il prend un échantillon avec les précautions nécessaires; puis il ajoute une quantité connue de solution d'hyposulfite de sodium (le sel de Schützenberger) qui s'empare de l'oxygène; cela fait, il ajoute une quantité connue d'iode, suffisante pour qu'après l'oxydation du reste de l'hyposulfite il y ait de l'iode en excès; enfin il dose cet excès d'iode au moyen d'une solution de thiosulfate par titrage au contact de l'air.

Reste à décrire les détails de la manipulation.

La partie essentielle de l'appareil est une pipette à robi-



nets figurée ci-contre. C'est dans cette pipette, dite „pipette à eau", que se font toutes les réactions qui doivent s'effectuer à l'abri de l'air. Le corps de la pipette peut contenir environ 200 c.M³. d'eau, la boule supérieure jusqu'au trait 11 c.M³. En fixant à l'orifice inférieur au moyen de caoutchouc un tube en verre de longueur convenable, et à l'orifice supérieur une petite pompe en métal, les robinets étant mis dans la position figurée, on peut, par un coup de piston, remplir la pipette d'eau, puisée à une profondeur voulue. En tournant le robinet supérieur, en vidant la pompe et en répétant l'opération à volonté, on peut faire passer par la pipette une quantité d'eau assez grande pour qu'on puisse être sûr qu'il ne s'y trouve que l'eau à examiner. En fermant les deux robinets l'échantillon est obtenu. Puis on détache la pipette et vide la boule supérieure. Le percement du robinet inférieur a un diamètre de 4 m.M., celui du robinet supérieur ne mesure que la moitié. Cette disposition a été choisie pour empêcher que la diminution de pression, causée par le jeu du piston, ne se transporte dans le corps de la pipette en plus grande partie qu'il ne le faut pour faire monter l'eau. Car alors le gaz dissous s'échapperait en petites bulles. Aussi la méthode décrite pour remplir la pipette n'est applicable que dans le cas où l'on peut s'approcher d'assez près de la surface de l'eau. S'il fallait faire monter l'eau de quelques mètres, par exemple si l'on voulait prendre un échantillon dans un puits artésien, il conviendrait de faire descendre la pipette sous l'eau, à la profondeur voulue, attachée à un tube de plomb de mince diamètre, et protégée par une enveloppe de fer blanc. Il va sans dire que dans ce cas la pompe doit être munie d'un robinet à trois voies.

L'échantillon pris, il faut y ajouter une quantité connue de solution d'hyposulfite de sodium. Cette solution se trouve dans un flacon, figuré dans notre dessin à coté de la pipette, mais qui en réalité est fixé contre une planchette qui porte

à son revers le tube à boules, ce qui rend l'appareil très compact. Le fonctionnement de l'appareil s'entend facilement; le tube à boules contient de l'acide chlorhydrique et du mercure, le petit tube perforé placé en haut contient un morceau de zinc. On voit que la solution d'hyposulfite se conserve dans une atmosphère d'hydrogène, sous pression, tandis que le mercure empêche absolument la diffusion de l'hydrogène. Les dimensions sont ainsi choisies, que la pression du mercure suffit pour faire monter le liquide plus que la hauteur de la pipette. Or quand on fixe le tube inférieur de la pipette dans le caoutchouc du flacon d'hyposulfite, on peut, en tournant le robinet inférieur de la pipette et en ouvrant le robinet du flacon, laver ce tube avec la solution d'hyposulfite; — puis, en remettant le robinet inférieur dans la position figurée et en tournant le robinet supérieur. dans cette même position, on peut faire échapper en haut un volume connu d'eau (le volume de la petite boule), qui sera remplacé en bas par la solution d'hyposulfite. Cela fait, on ferme les deux robinets, on détache la pipette et en la secouant on mélange les liquides.

Après dix minutes on ajoute de la même façon une quantité égale de solution d'iode qui peut être conservée dans un flacon analogue, dépourvu pourtant de l'appareil à l'hydrogène, mais muni d'un robinet en verre, et où l'on engendre la pression nécessaire au moyen d'un petit soufflet en caoutchouc, ou au moyen de la pompe.

Enfin on lave le robinet inférieur à l'eau, on vide la boule supérieure, et puis le contenu de la pipette est versé dans un flacon où le titrage par le thiosulphate a lieu. Le calcul de l'analyse est très simple. Soit O le titre de l'oxygène de l'eau, exprimé en c.M³. par litre, on a $O = (A - B)\,a$. Dans cette formule A représente le nombre de c.M³. de thiosulfate employé, B le nombre qu'on employerait pour de l'eau exempte d'oxygène, et a une constante, dépendant des dimensions de la pipette et du titre de la solution de thiosulfate.

Le nombre B peut se calculer à l'aide d'une expérience avec de l'eau saturée d'air à une température connue dont on connaît le titre d'oxygène selon les déterminations de M.M. Roscoe et Lunt ou de M. L. W. Winkler.

La constante a est égale à $\frac{8000}{1.43} \frac{V}{(V-v)^2} r$ où V représente le volume de la pipette entre les deux robinets, v le volume de la boule jusqu'au trait d'effleurement, et r la normalité de la solution de thiosulfate.

La dérivation de ces formules est assez simple pour qu'on puisse omettre ici leur calcul. On peut se demander jusqu'à quel degré l'auteur a atteint le but qu'il s'est proposé. D'abord le degré d'exactitude paraît suffisant pour la majorité des cas. La concordance parmi des expériences successives sur la même eau est parfaite; la quantité d'oxygène dosée dans de l'eau distillée et saturée d'air à des températures différentes est d'accord avec les chiffres de M.M. Roscoe et Lunt. Dans un petit nombre de cas pourtant le dosage exige une correction. Ce cas se présente, lorsqu'on a affaire à une eau naturelle qui ne contient que très peu d'oxygène, 1.5 à 2 c.M³. par litre, et quand ce défaut d'oxygène est causé par une forte décomposition de matières organiques. En pareil cas l'eau peut contenir des substances qui elles-mêmes absorbent de l'iode; par exemple du gaz sulfhydrique. Il faut alors déterminer approximativement la quantité d'iode absorbée par une quantité d'eau, égale à celle qu'on emploie pour le dosage de l'oxygène, mise en contact avec autant d'iode, qu'il resterait libre dans ces mêmes circonstances, pendant la durée de l'expérience. Cette correction d'ailleurs n'est nécesssaire que dans les cas indiqués, et c'est justement alors qu'on pourra atteindre des données importantes par le dosage de l'ammoniaque, des azotites etc.

Le but principal de l'auteur, rendre possible le dosage de l'oxygène dans les circonstances les plus défavorables, sans secours quelconque de laboratoire, est atteint par lui d'une

manière très suffisante. Il donne la description de deux séries de recherches, l'une portant sur une expérience, entreprise par le conseil municipal de Leyde en vue de l'assainissement des canaux de cette ville, l'autre concernant une enquête dans la ville d'Arnhem où l'eau de conduite se trouve parfois chargée d'oxyde ferrique. Dans le cours de ces recherches l'auteur a effectué des déterminations d'oxygène le jour, au soleil et pendant un torrent de pluie, la nuit, à la lumière d'une lanterne, à bord d'un bateau à vapeur ou d'un petit canot, en pleine ville entouré des gamins; — en un mot dans nombre de cas différents qui peuvent se présenter pratiquement, et jamais la méthode n'a fait défaut.

Le cadre de ce Recueil ne permet pas de décrire au large les deux expériences, mentionnées en haut, et qui concernent plutôt des questions d'hygiène appliquée que de chimie pure. Il suffira de dire qu'elles ont montré à juste trait l'importance que peut avoir souvent la connaissance de la quantité d'oxygène dissous, ne fût ce que dans des questions exclusivement pratiques.

Il serait à désirer, que ce dosage soit rangé parmi ceux qu'on a l'habitude d'appliquer dans l'étude hygiénique des eaux. Tout l'appareil nécessaire, contenu dans une caisse portative de petites dimensions, sera mis en vente par M. J. C. Th. Marius à Utrecht.

H. P. W.

Sur l'oxyde ferrique amorphe et hydraté, sur l'hydrate ferrique cristallin et sur les ferrites de potassium et de sodium,

PAR M.M. J. M. VAN BEMMELEN ET E. A. KLOBBIE [1]).

M. van Bemmelen avait démontré en 1888 (ce Recueil, tome VII, p. 37), que les oxydes colloïdaux n'ont pas de

1) Journal für praktische Chemie, T. 46, p. 497. Déc. 1892.

composition constante: leur teneur en eau change continuellement. Les hydrates cristallins au contraire ont une formule chimique bien déterminée, et leur eau de composition est retenue tant que la température et la sécheresse de l'air ne dépassent pas une certaine limite.

Les auteurs se sont efforcés d'obtenir un hydrate ferrique cristallin.

L'oxyde ferrique colloïdal ne devient pas cristallin par une température basse, comme plusieurs chimistes avaient cru l'observer.

Le nitroprussiate de sodium, chauffé avec de la lessive de potasse (30 pour cent), donne des pellicules brillantes d'oxyde ferrique, mais qui sous le microscope se montrent amorphes.

Le sel de Roussin (nitrososulfure de fer et de potassium), décomposé par la potasse, ne donne pas non plus de produit cristallin, mais seulement un oxyde ferrique colloïdal.

L'oxyde ferrique, chauffé avec une lessive concentrée de potasse ou de soude, forme les ferrites $K_2Fe_2O_4$ et $Na_2Fe_2O_4$ qui sont nettement cristallisés. Ils sont décomposés par l'eau, et donnent alors un oxyde ferrique amorphe qui retient la forme cristalline antérieure. Ces ferrites prennent encore naissance par la fusion de l'oxyde ferrique, soit avec KOH ou NaOH, soit avec $K_2CO_3 + KCl$ ou $Na_2CO_3 + NaCl$. Le ferrite de sodium, ainsi préparé, prend la forme de plaques hexagonales qui, avec de l'eau, échangent Na_2O contre H_2O, en conservant leur forme et leurs propriétés optiques. Ce véritable hydrate ferrique cristallin artificiel commence déjà à perdre de l'eau au-dessous de 100°, tandis que le Göthite ($Fe_2O_3 . H_2O$ naturel) ne s'altère pas encore à 250°.

V. D. P.

Sur les poids atomiques de Stas,

PAR M. J. D. VAN DER PLAATS [1]).

L'auteur avait déjà calculé en 1886 (voir ce Recueil, tome V, p. 123), les déterminations de Stas avec toutes les corrections qu'on peut déduire des données de Stas lui-même. Il ne restait de doute que sur le rapport Ag : $AgAzO_3$; des renseignements ultérieurs de M. STAS lui apprirent que, d'après de nouvelles expériences, l'azotate séché mais non fondu est le composé normal.

Pour déduire de ces 21 rapports les poids atomiques de dix corps simples et de l'ammonium, il faut attribuer à chaque rapport un poids relatif. On peut: 1°. attribuer à chaque rapport un poids inversement proportionnel au carré de l'erreur moyenne, calculé d'après les écarts de toutes les déterminations du même rapport de leur moyenne; 2°. admettre pour tous les rapports le même poids, c'est à dire regarder leur détermination comme également exacte; ou 3°. fixer chaque rapport et son poids par appréciation d'après les détails de l'expérience. Les suppositions 1°. et 2°. sont défectueuses et la 3e reste toujours arbitraire, quoiqu'elle soit la seule qui puisse approcher autant que possible de la vérité.

En 1886 l'auteur avait suivi la 3e méthode, mais pour satisfaire les chimistes qui préfèrent la méthode rigoureuse des moindres carrés, il l'a appliquée aux expériences de STAS, en compensant ensemble les 21 rapports entre 11 in-

---

1) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 12 Juin 1893, T. 116, p. 1362.

connues d'après les deux suppositions 1°. et 2°.. Il arrive aux résultats suivants (0 = 16 comme base):

Valeurs de 1886.	Incertitude.	Supposition 1°.	Erreur moyenne.	Supposition 2°.
Ag = 107.93	± 0.01	107.9244	± 0.0136	107.9202
Cl = 35.456	± 0.005	35.4565	± 0.0049	35.4516
Br = 79.955	± 0.01	79.9548	± 0.0101	79.9497
I = 126.857	± 0.01	126.8494	± 0.0166	126.8445
S = 32.06	± 0.01	32.0590	± 0.0085	32.0576
K = 39.144	± 0.01	39.1403	± 0.0059	39.1414
Na = 23.049	± 0.005	23.0443	± 0.0043	23.0453
Li = 7.024	± 0.01	7.0235	± 0.0051	7.0273
Pb = 206.91	± 0.05	206.9308	± 0.0404	206.9089
Az = 14.05	± 0.01	14.0519	± 0.0078	14.0421
AzH_4 = 18.078	± 0.005	18.0740	± 0.0034	18.0760
Donc				
H = 1.007	± 0.004	1.0055	± 0.0021	1.0085

Pour plusieurs raisons l'auteur préfère ces calculs aux résultats de M. Ostwald.

Quant au poids atomique de l'hydrogène, l'auteur admet comme les valeurs les plus probables $AzH_4 = 14.078$ et $Az = 14.052$, donc $O : H = 15.8967$.

La deuxième partie de cette Note est une réfutation des assertions de M. Hinrichs. Cet auteur américain croyait avoir démontré, que les expériences de Stas renferment des erreurs systématiques et auraient dû conduire à des poids atomiques en concordance avec la „loi" de Prout. M. van der Plaats indique quelques erreurs dans les calculs de M. Hinrichs, et rejette ses méthodes d'extrapolation qui appartiennent à l'art de grouper les chiffres.

La loi de Prout est comparable à la loi de Titius pour les distances des planètes au soleil; elle est incompatible avec plusieurs expériences exactes. Cette hypothèse ne peut

donc avoir rien de commun avec les principes et les progrès de la chimie; elle ne peut même servir de base à des spéculations sur l'unité de la matière.

V. D. P.

Sur un azotate calcique anhydre cristallisant dans le système régulier,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

D'après les observations de M. ORDWAY (Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chem. 1859 p. 113) l'hydrate fondu de l'azotate calcique (à $4\,H_2O$, p. d. f. 44°) bout à 132°, et dépose du sel anhydre dès qu'un tiers de l'eau de cristallisation a été expulsé.

M. RETGERS a examiné la masse blanche opaque qu'on obtient de la sorte.

En chauffant un peu du sel à $4\,H_2O$ sur un porte-objet à environ 150° et en transportant celui-ci, après une perte suffisante d'eau, sous le microscope, on observe bientôt de petits octaèdres nettement terminés, nageant sur la masse liquide qui se forme par attraction d'eau; ceux-ci sont isotropes, mais très petits, de sorte qu'on a besoin d'un grossissement assez fort pour les voir distinctement. Les cristaux sont d'ordinaire fortement développés d'après une des faces de l'octaèdre (comme les cristaux analogues de $BaAz_2O_6$ et $SrAz_2O_6$), et se présentent souvent sous forme de tablettes triangulaires ou hexangulaires.

A en juger d'après les contours faiblement accusés des cristaux, l'indice de réfraction du sel anhydre n'est pas très considérable.

---

1) Zeitschrift für Krystallographie. XXI, p. 257.

Quoique les petits octaèdres ne se prêtent pas à l'isolement et à l'analyse, ils sont indubitablement anhydres, vu la haute température à laquelle ils se sont formés.

M. Retgers ne réussit pas à obtenir des cristaux à des dimensions mesurables. Peut être les obtiendra-t-on en chauffant longtemps et avec précaution de grandes quantités du sel à 4 H_2O.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur un sel acide de cuivre de l'acide quinoléique,

PAR M. I. BOESEKEN.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide azotique (p. s. 1. 2) le quinoléate de cuivre, obtenu en précipitant par de l'acétate de cuivre la solution aqueuse du quinoléate de sodium, ce sel vert et microcristallin change en une substance distinctement cristalline, de couleur bleu d'outremer, qui se présente sous le microscope sous la forme d'aiguilles réunies en faisceaux.

Ce sel n'est que fort peu soluble dans de l'eau. La solution aqueuse saturée contient à 15° C. 1 p. de sel sur 4320 p. d'eau.

Chauffé en tube capillaire le sel noircit à 258°.

Des résultats obtenus par l'analyse du sel on peut conclure, que c'est un quinoléate acide de cuivre, contenant 1 mol. d'eau de cristallisation.

Le sel fut recristallisé dans de l'acide azotique (p. s. 1. 2) et séché à l'air.

I.	0.2025 gr.	donnèrent	0.0384 gr.	CuO.	
II.	0.2414 „	„	0.0475 „	„	
III.	0.3200 „	„	0.4737 „	CO_2	
			et 0.0674 „	H_2O.	
IV.	0.2482 „	„	0.02061 „	AzH_3 [1]).	
V.	0.2293 „	„	0.01854 „	AzH_3 [1]).	

Soit, en centièmes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	—	—	40.4	—	—
H	—	—	2.3	—	—
Az	—	—	—	6.8	6.7
Cu	15.3	15.3	—	—	—

Calculé pour

	$C_{14}O_8Az_2H_8Cu$ et	$C_{14}O_8Az_2H_8Cu + H_2O$
C	42.5	40.6
H	2.0	2.4
Az	7.1	6.8
Cu	16.0	15.35

Chauffé à 130°, le sel diminue lentement en poids, mais il ne peut être obtenu sans décomposition à l'état anhydre.

L'analyse d'un échantillon chauffé pendant 4 heures à 130° donna:

40.9 °/₀ C 2.06 °/₀ H 7.1 °/₀ Az (selon Dumas).

Suspendu dans de l'eau, acidulée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, le sel fut décomposé par le gaz sulfhydrique; l'acide qui se déposa de cette solution, concentrée au bain-marie, montra toutes les propriétés de l'acide quinoléique.

Peut-être le sel décrit pourrait servir à reconnaître l'acide quinoléique.

Laboratoire Chimique de l'École Polytechnique de Delft.

Juin 1893.

---

1) Le dosage fut fait selon la méthode Kjeldahl (Gunning).

Sur une décomposition partielle de la bière, du moût et du houblon causée par l'ébuilition, et sa relation au dosage de l'acide carbonique et à la recherche de l'acide sulfureux,

PAR M. H. ELION.

Parmi les méthodes pour le dosage de l'acide carbonique dans la bière, celle de M. SCHWACKHÖFER, améliorée par MM. LANGER et SCHULTZE [1]), occupe le premier rang. D'après cette méthode on porte la bière à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et par un courant d'air, purgé d'acide carbonique, on transporte le gaz à doser dans des appareils à absorption dont l'augmentation de poids doit être déterminée.

M. SCHWACKHÖFER avait prescrit de bouillir la bière pendant quelques minutes [2]), mais MM. LANGER et SCHULTZE croient de rigueur de faire continuer l'ébullition pendant tout le temps qu'on introduit de l'air, parce qu'ils avaient remarqué qu'il est très difficile de chasser tout l'acide carbonique de la bière, même par une ébullition très prolongée.

Pour étudier de plus près le phénomène signalé par MM. LANGER et SCHULTZE, j'ai fait quelques essais qui me prou-

---

1) TH. LANGER et W. SCHULTZE. Ueber die Kohlensäure im Biere. Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1879, p. 369.

2) D'après le mémoire cité. L'original ne se trouvait pas à ma disposition.

vaient, qu'en effet il se dégage une petite quantité d'acide carbonique pendant un temps bien long en bouillant la bière, mais en même temps j'ai pu me convaincre qu'on doit en chercher la cause dans une lente décomposition de certaines matières qui se trouvent dans la bière, et non dans une adhésion opiniâtre de l'acide carbonique à la bière, comme le supposent MM. Langer et Schultze. En opérant par exemple avec du moût houblonné des bacs réfrigérants, ainsi qu'avec du moût non houblonné, tel qu'il sort de la cuve à clarification, on trouve également de petites quantités d'acide carbonique. D'ailleurs ce n'est pas le seul produit de décomposition, parce qu'il y a encore un autre corps qui se dégage continuellement en petites quantités, si l'on fait bouillir soit de la bière, soit du moût tant houblonné que non houblonné.

Le houblon en fournit également, s'il est bouilli avec de l'eau. M. Prior [1]), en distillant le houblon avec de l'eau, selon la méthode ancienne pour la recherche de l'acide sulfureux, a observé dans l'eau condensée un corps volatil, soluble dans l'eau et renfermant du soufre. Probablement il s'agit ici du même corps qui, à en juger d'après les réactions avec l'acétate de plomb et les sels de cadmium, n'est autre chose que l'hydrogène sulfuré. Il est clair que la présence de ce corps doit compliquer la recherche de faibles quantités d'acide sulfureux soit dans le houblon, soit dans la bière.

La preuve, qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, réussit très bien de la manière suivante. On fait bouillir la bière, etc. dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube pour l'introduction de l'air pur. Un tube en U renfermant un morceau de papier buvard, imprégné d'un sel de plomb ou de cadmium, est relié d'un côté à la partie supérieure du réfrigérant, de l'autre côté à un petit appareil à

---

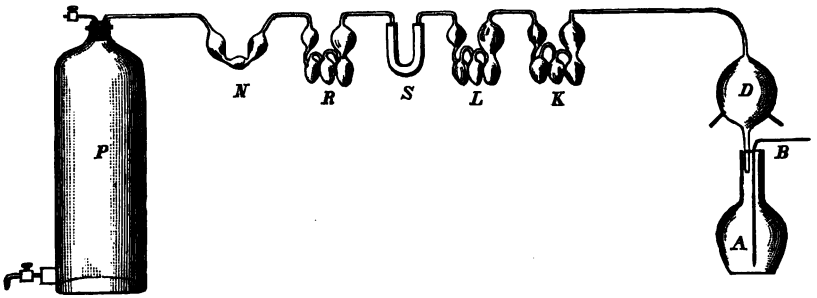
1) D'après un extrait dans „Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei und Malzfabrikation 1891, p. 1281.

boules, contenant une solution de potasse et servant de protection contre l'air extérieur. On commence par faire bouillir le liquide en question pendant une ou deux heures sans introduire d'air, afin d'obtenir une décomposition assez marquée, puis on transporte le gaz formé par un courant d'air faible dans le tube en U où il se trahit aussitôt par la coloration du papier buvard. En répétant l'ébullition etc., on peut se convaincre que la décomposition se manifeste pendant un temps bien long. En vérité je n'en ai pas encore pu constater la fin, même après avoir bouilli les liquides cités pendant plus d'un jour.

De la même manière on peut constater la formation de l'acide carbonique; dans ce cas on n'a qu'à insérer un tube renfermant de l'eau de baryte.

En dosant l'acide carbonique dans la bière, on ne voudra sans doute y comprendre le produit de décomposition de corps bien complexes, de nature protéique par exemple qui, sous l'action continue de l'eau bouillante, pourraient développer ce gaz ainsi que l'acide sulfureux. On aura donc à se garder non seulement des erreurs causées par un enlèvement incomplet de l'acide carbonique dissout, mais aussi bien de celles qui peuvent s'introduire par une ébullition trop prolongée du liquide.

Il me parut donc utile de rechercher l'influence que la décomposition indiquée peut exercer sur le dosage de l'acide carbonique dans la bière. Dans ce but je me suis servi de



l'appareil représenté dans la figure ci-jointe, lequel, sauf

quelques modifications peu importantes, j'ai employé aussi dans mes recherches sur l'énergie fermentative de la levure [1]) et dans le dosage de l'acide carbonique dans la bière.

Le ballon A contenant la bière est fermé par un bouchon percé de deux trous, laissant pénétrer deux tubes dont l'un B va jusqu'au fond du ballon, et l'autre est relié à un réfrigérant Soxhlet D qui, à la partie supérieure, se trouve en communication avec les appareils à absorption. De ceux-ci K, R et N contiennent de l'acide sulfurique concentré, L renferme une solution de potasse, tandis que le tube en U indiqué par S est rempli aux deux tiers de chaux sodée et à un tiers de chlorure de calcium. La bouteille P fonctionne comme aspirateur et a le but d'éviter une pression trop forte dans l'appareil. Par le tube B on introduit de l'air purgé d'acide carbonique. Le gaz à doser est retenu dans les appareils L et S, mais comme l'air y arrive séché au moyen de l'acide sulfurique et quitte le tube S ayant traversé le chlorure de calcium, il emporte une trace d'eau qui est retenue däns le tube R, et dont il faut tenir compte, s'il s'agit d'expériences exactes. Il est clair qu'on pourrait atteindre le même but d'une autre manière, p. e. en intercalant un tube contenant du chlorure de calcium entre K et L, mais j'ai préféré la première méthode.

Il fallait rechercher si la décomposition susdite se manifeste continuellement à peu près avec la même intensité, spécialement si au commencement de l'ébullition elle n'est pas beaucoup plus prononcée. Dans ce but je me suis procuré de la bière exempte d'acide carbonique, sans la bouillir cependant. Une quantité d'environ 200 c. c. fut placée dans un vide partiel de 30 m.m. et chauffée à 39°. Par cette opération la bière parut avoir perdue tout l'acide carbonique dissout, parce qu'un courant d'air, purgé d'acide carbonique,

---

1) H. Elion, Studien über Hefe. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde, 1893. Tome XIV, p. 53 et 97.

que je fis passer par la bière pendant deux heures, n'en put enlever de trace d'acide carbonique, à en juger par de l'eau de baryte. La bière fut ensuite portée à l'ébullition dans l'appareil décrit, où je la fis bouillir à plusieurs reprises, tandis qu'un courant d'air, exempt d'acide carbonique, fut introduit soit pendant l'ébullition seulement, si celle-ci durait assez longtemps, soit encore longtemps après, si l'ébullition n'avait lieu que quelques minutes. Dans le dernier cas l'air avait à passer par le liquide encore chaud pendant un temps assez long. La quantité d'air introduite fut toujours à peu près la même. Les résultats se trouvent dans le tableau suivant.

Temps d'ébullition. Minutes.	A Potasse. m.g.	B Chaux sodée. m.g.	C Acide sulfurique. m.g.	A + B + C Acide carbonique. m.g.
3	— 21.4	+ 21.6	+ 1.5	1.7
30	— 18.5	+ 18.9	+ 1.6	2.0
60	— 16.1	+ 18.2	+ 1.5	3.6
60	— 14.8	+ 16.2	+ 1.6	3.0
60	— 22.6	+ 25.1	+ 1.6	4.1
3	— 17.8	+ 22.2	+ 1.4	5.8

Il résulte de ces expériences que le poids total des appareils augmente d'une manière continue. La bière exposée à 39° à une pression de 30 m.m. ne manifesta pas une décomposition sensiblement plus forte au commencement de l'ébullition que lorsqu'elle avait bouilli pendant quelque temps. On pourrait être tenté de croire que la décomposition devient de plus en plus prononcée, mais l'augmentation du poids dont il s'agit ici me paraît trop petite pour justifier de

telles conclusions. On pourra admettre cependant que, bien que la décomposition indiquée soit mise hors de doute, elle est d'une telle valeur qu'elle n'aura pas d'influence sensible sur le dosage de l'acide carbonique, si le temps d'ébullition n'est pas exagéré.

La quantité d'acide carbonique que j'ai trouvée avec du moût ne diffère pas beaucoup de celle que la bière a fournie. 200 c. c. de moût houblonné, contenant 11.5 % d'extrait sec [1]), bouilli pendant $1^1/_2$ heures, donna 5.3 m.g. de CO_2.

Les expériences suivantes permettent de fixer à peu près le temps d'ébullition de la bière pour le dosage de l'acide carbonique. Elles ont été exécutées au moyen de l'appareil décrit avec de la bière portée et dosée dans le ballon A avec les précautions connues. A chaque ébullition on introduisit de l'air pur pendant un temps assez long, de sorte que dans les cas où l'ébullition n'avait lieu que quelques minutes, l'air devait passer quelque temps par le liquide encore chaud.

I. A. 334.55 gr. de bière bouillis pendant 40 minutes donnèrent 1.0854 gr. $CO_2 = 0.324$ %.
B. 336.26 gr. de la même bière bouillis pendant 5 minutes fournirent 1.1034 gr. $CO_2 = 0.328$ %.

Une ébullition nouvelle du premier liquide pendant 30 minutes donna 4.2 m.g. CO_2, celle du second pendant 20 minutes donna 3.0 m.g. CO_2.

II. 361.34 gr. de bière, bouillis pendant 5 minutes, donnèrent 1.2233 m.g. $CO_2 = 0.339$ %.

Le même liquide bouilli de nouveau à plusieurs reprises fournit dans 3 minutes d'ébullition 7.1 m.g. CO_2
4 „ „ 1.6 „ „
4 „ „ 2.2 „ „
5 „ „ 3.9 „ „ .

---

1) Ce Recueil 1891. p. 85.

III. A. 347.60 gr. de bière, bouillis pendant 10 minutes, donnèrent 1.1530 gr. $CO_2 = 0.332$ %.
B. 388.39 gr. de la même bière, bouillis pendant 10 minutes, donnèrent 1.2966 gr. $CO_2 = 0.334$ %.

IV. 300 c. c. de bière furent bouillis pendant 5 minutes. Une nouvelle ébullition pendant 3 minutes donna 2.0 m.g. CO_2.

Ces résultats, en rapport avec ceux du tableau précédent, montrent qu'une ébullition de 5 à 10 minutes suffit pour chasser l'acide carbonique du liquide. Une ébullition plus longue n'est donc pas de rigueur, cependant elle ne nuira non plus, si elle n'est pas exagérée, parce que la décomposition, dont la connaissance paraît utile à un autre point de vue, est trop faible pour se prononcer sensiblement dans les résultats de l'analyse.

Rotterdam,
Septembre 1893.

Laboratoire de la Société des Brasseries Heineken.

Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide,

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

Il y a plus d'un an l'occasion s'est présentée d'analyser quelques échantillons de phosphure d'étain, provenants de plusieurs fabriques. Pour dissoudre cet alliage je me suis servi d'une méthode qui, à ce qu'il paraît, peut être appliquée aussi avec avantage dans quelques autres cas.

L'on sait que, si l'on verse de l'eau régale sur du phosphure d'étain, il se dégage de l'hydrogène phosphoré qui, au cas où le dissolvant est concentré, est inflammable à l'air. Le développement de ce gaz diminue au contraire, quand on fait emploi d'un acide de plus en plus dilué. L'acide azotique se comporte à peu près de la même manière; avec un acide d'un p. sp. de 1.2 l'odeur de l'hydrogène phosphoré est encore manifeste. Donc pour empêcher une perte de phosphore il faut prendre des précautions spéciales.

Dans le but d'examiner si, en faisant usage d'une eau régale diluée par environ deux fois son volume d'eau, la quantité de phosphore qui se volatilise est encore notable, j'ai dissous 5.197 gr. d'un alliage à teneur très faible en phosphore (à savoir 0.795 °/₀) dans cette eau régale diluée. Le ballon d'Erlenmeyer qui servit à la dissolution, muni d'un entonnoir à robinet qui contenait l'acide, fut relié à

un tube de Péligot contenant une solution de brome dans de l'acide chlorhydrique un peu dilué. Les gaz qui se développaient devaient donc passer par ce tube. La solution dans le ballon donnait 0.142 gr. de $Mg_2P_2O_7$, le contenu du Péligot 0.0055. Par conséquent 4 °/₀ environ du phosphore s'étaient volatilisés, malgré le fait que le ballon était rempli de vapeurs nitreuses chlorées et que l'alliage ne contenait que très peu de phosphore [1]).

Quoiqu'il soit possible probablement d'empêcher totalement une perte de phosphore en faisant emploi d'une haute couche d'eau régale diluée [2]), il m'a paru cependant qu'il valait mieux, surtout dans le cas où l'on a affaire à des alliages qui contiennent 5 à 6 °/₀ de P, d'employer un dissolvant qui ne soit pas acide. Comme tel je me suis servi avec succès du brome liquide (purifié par distillation), couvert d'une couche d'eau. Cet halogène, comme l'on sait, est déjà d'un emploi multiple en chimie analytique, soit sous forme de vapeur, soit dissous dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique. La solution aqueuse pourtant n'attaque presque pas le phosphure d'étain. Le brome liquide, employé tel quel, donnerait lieu à une réaction beaucoup trop violente. Cependant, si l'on fait passer cette réaction au dessous d'une couche d'eau, elle ne marche pas trop vite. L'eau joue le double rôle de calmer l'action des deux corps et de dissoudre en même temps le bromure métallique, sans qu'il soit possible qu'une formation d'hydrogène phosphoré ait lieu. Car l'acide bromhydrique qui se forme pendant la dissolution par la décomposition du bromure de phosphore est trop dilué pour nuire [3]).

La façon d'opérer est la suivante. On met dans un ballon

---

1) Avec un alliage de ± 5 °/₀ de P et une eau régale trop concentrée, une explosion du ballon peut avoir lieu, à cause de l'inflammation spontanée de l'hydrogène phosphoré.

2) Voir la note p. 266.

3) Dans les circonstances où j'ai opéré l'on obtient à la fin de l'opération une solution qui contient tout au plus 1.5 °/₀ de HBr.

de 60 à 80 c.c.m. un gramme environ de l'alliage en petits morceaux (2 à 4 par gramme), on y verse 40 à 50 c.c.m. d'eau et on couvre le flacon par un entonnoir. De 5 c.c.m. de brome, jaugés dans un cylindre, on ajoute d'abord ± 1 c.c.m., en plaçant le ballon dans de l'eau froide. Quoique la réaction qui se passe avec production de phénomènes lumineux, ne soit pas trop vive, il est nécessaire cependant d'éviter toute élévation de température un peu notable, parce qu'au cas contraire un dépôt gélatineux de bioxyde d'étain prend naissance. On ajoute tout le brome en 3 ou 4 portions. Après 5 à 10 minutes l'opération est achevée; il vaut mieux ne pas remuer le flacon, parce que le brome, en se dissolvant dans la solution aqueuse du bromure d'étain, réagit moins vivement. Si parfois de petites particules de l'alliage restent inattaquées, l'on ajoute encore un peu de brome, l'on chauffe légèrement au bain-marie et l'on abandonne le flacon pendant quelque temps à lui-même. Quand l'opération a bien réussi, l'on obtient une solution rouge-brune, limpide. Pour chasser alors l'excès de brome libre l'on verse le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, en lavant le ballon à quelques reprises par de l'acide chlorhydrique concentré, pour dissoudre les quelques flocons de bioxyde d'étain qui aient pu se former. Puis on dilue par le volume égal d'eau, et on évapore sur un bain-marie, légèrement chauffé, tout en tenant couvert d'abord la capsule par un verre de montre, pour éviter toute perte de la solution par les soubresauts possibles du brome liquide ou dissous, présent encore et chauffé jusqu'à l'ébullition. Quand le brome liquide a disparu, l'on enlève le verre de montre et l'on évapore ensuite au bain-marie bouillant pour chasser tout le brome dissous, en prenant soin que l'évaporation ne dure pas trop longtemps. Car, quand la solution devient concentrée, des quantités notables d'étain pourraient se volatiliser. On peut alors doser l'étain en le précipitant sous forme de sulfure; il est plus simple cependant de séparer le métal par voie électrolytique, d'après la méthode de Classen. La

solution, versée dans la capsule de platine qui sert à l'électrolyse, est neutralisée d'abord par de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité blanc ne soit que difficilement redissous, puis on ajoute une solution tiède concentrée d'oxalate d'ammonium. Pour l'électrolyse de deux solutions en une seule opération [1]) j'ai fait emploi de quatre éléments Bunsen. Il peut arriver que pendant l'électrolyse il se forme du brome libre, ce qu'on peut empêcher par l'addition d'oxalate d'ammonium. J'ai établi du reste que, même quand le développement de brome a duré quelque temps, les appareils en platine ne sont pas attaqués par l'halogène et qu'ils ont conservé leurs poids.

Quand l'étain est séparé, l'on dose le phosphore de la façon ordinaire en forme de phosphate de magnésium. Il est arrivé quelquefois qu'au cas où l'excès d'oxalate d'ammonium est encore notable, de l'oxalate de magnésium se précipite simultanément avec le phosphate ammoniacal. Il est donc nécessaire de répéter toujours la précipitation.

Si l'on veut doser la teneur en phosphore seul, l'analyse est de beaucoup simplifiée par le fait qu'on peut chasser l'étain par évaporation au bain-marie de la solution de son tétrabromure. Dans ce cas on évapore jusqu'à siccité la solution du bromure, additionnée d'acide chlorhydrique concentré. Si pendant l'opération de la dissolution de l'alliage la solution est restée limpide, on peut chasser à peu près tout l'étain [2]). Le résidu est repris par un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute une solution d'hydrogène sulfuré et on filtre des quelques flocons de sulfure d'étain qui puissent s'être formés.

La liste suivante contient les résultats de plusieurs analyses (faites en commun avec M. F. H. van Leent), effec-

---

1) Elle est achevée en 2 à 3 heures, les capsules étant chauffées doucement.

2) Dans le cas où il s'agit du dosage des impuretés, présentes dans l'étain métallique, on pourra sans doute employer cette volatilité pour chasser l'étain et le séparer ainsi du moins de la plupart des impuretés métalliques.

tuées presque toutes par la méthode au brome liquide, décrite ci-dessus.

Etain.	Phosphore.
97.60	2.22
97.90	2.0
97.2	2.45
94.4	5.73, 5.58, 5.6 [1])
95.03	4.85
94.98	5.0
95.2	4.57
98.55	1.05
95.9	4.15
95.73	4.3

L'on voit comment peut varier la composition de ces alliages qui tous ont été offerts comme contenant au moins 5 % de phosphore. Plusieurs autres analyses, faites dans les dernières années, m'ont fait voir que la majeure partie des phosphures d'étain du commerce, dits à 5 % de P, n'en contiennent que 1 à 2 %. La teneur en phosphore la plus élevée que j'ai observée est de 5.6 à 5.7 %, nombre donné aussi par Kunzel [2]).

Il me semble que l'emploi du brome liquide, couvert d'une couche d'eau, puisse rendre encore plusieurs services en chimie analytique, notamment dans tous les cas où

---

1) Ce dosage de phosphore a été fait en attaquant l'alliage par de l'acide nitrique très-dilué, en chassant l'acide nitrique par évaporation, en dissolvant l'oxyde par de l'acide chlorhydrique et en précipitant l'étain par de l'hydrogène sulfuré. Cette opération qui par conséquent donne de bons résultats quant au dosage du phosphore, dure cependant beaucoup plus longtemps que la dissolution par le brome. De plus la solution dans l'acide chlorhydrique, diluée par de l'eau, étant toujours un peu opaque, ne saurait servir à l'électrolyse. Il semble que tout l'étain ne soit pas présent sous forme de tétrachlorure.

2) Broncelegierungen, 1875. p. 48. K. croit qu'il s'agit ici de la combinaison Sn_3P_2 qui exige 5. 51 % P.

l'emploi des acides peut engendrer une perte de substances gazeuses (carbures d'hydrogène, hydrogène sulfuré). Je m'occupe déjà depuis quelque temps de l'application de cette méthode au dosage du carbone dans le fer et l'acier et, combinée à la méthode élégante de ROTHE [1]), à l'analyse plus complète de ces métaux. Ils se dissolvent aussi promptement dans le brome liquide, le carbone restant intact. Les analy ses faites jusqu'ici promettent de bons résultats.

De même on peut employer probablement le brome liquide comme dissolvant (aufschliessmittel) lors de l'analyse de quelques minéraux.

Laboratoire de la marine.

Amsterdam, Octobre 1893.

---

1) J. W. ROTHE. Mitth. d. K. Versuchsanstalten in Berlin. 1892. p. 132.

Recherches réfractométriques,

PAR M. J. F. EIJKMAN [1]).

(Suite).

Les mêmes proportions que nous venons d'indiquer pour les réfractions se retrouvent, mais plus évidentes, dans les dispersions des corps mentionnés.

Ainsi on calcule pour

Dispersions moléculaires.	Calculé.	Trouvé.
$C_6H_6 + H.COOH - H_2$ $C_6H_5.COOH = 1.48 + 0\ 27 - 0.04 =$	1.71	2.17
$2 \times C_6H_6 - H_2$ $C_6H_5 - C_6H_5 = 2 \times 1.48 - 0.04 =$	2.92	4.11
$C_6H_6 + AzH_3 - H_2$ $C_6H_5AzH_2 = 1.48 + 0.20$ (appr.) $- 0.04 =$	1.64	2.26

Ici les valeurs trouvées pour les dispersions moléculaires sont donc de 12 à 30 fois la valeur de H_2 (= 0.04) plus grandes que les valeurs calculées.

Quant aux homologues voisins de ces corps, l'acide

---

1) Voir ce Recueil T. XII, p. 157.

phénylacétique $C_6H_5 . CH_2 . COOH$, le diphénylméthane, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$ et la benzylamine, $C_6H_5 . CH_2 . AzH_2$, quoiqu'ils contiennent un CH_2 de plus, ont des dispersions moléculaires bien inférieures, tandis que les homologues qu'on obtient en introduisant le CH_2 entre le noyau benzénique et un hydrogène (l'acide toluylique $C_6H_4 . CH_3 . COOH$, la toluidine $C_6H_4 . CH_3 . AzH_2$ [1]), ont au contraire des dispersions plus élevées.

Dispersions moléculaires.				Diff. pour CH_2.
Acide benzoïque $C_6H_5 . COOH$	$= 2.17$	$+ CH_2$	(1) Acide phénylacétique $C_6H_5 . CH_2 . COOH$ $= 1.91$	$- 0.26$
			(2) Acide toluylique $C_6H_4(CH_3)COOH$ $= 2.39$	$+ 0.22$
Aniline $C_6H_5AzH_2$	$= 2.26$	$+ CH_2$	(1) Benzylamine $C_6H_5 . CH_2 . AzH_2$ $= 1.91$	$- 0.35$
			(2) p. Toluidine $C_6H_4(CH_3)AzH_2$ $= 2.47$ [2])	$+ 0.21$

Dans les cas, où les valeurs de l'homologie sont positives (acide toluylique, toluidine) celles-ci sont de la même grandeur et bien identiques à celles qu'on peut déduire des homologues méthylés du benzène, comme le démontre l'aperçu suivant, où sont réunies les valeurs de dispersion pour les groupes CH_2, C_2H_4 et C_3H_6 des hydrocarbures benzéniques.

---

1) Le tolylbenzène $CH_3 . C_6H_4 . C_6H_5$ nous n'avons pu l'examiner, mais il nous semble hors de doute que la dispersion de ce corps soit plus élevée que celle du diphényle (4.11), tandis que pour le diphénylméthane on ne trouva que 3.44.

2) 2.46 pour l'ortho-toluidine d'après les dates de Mr. BRÜHL (Tabl. LANDOLT et BÖRNSTEIN).

Dispersions moléculaires des benzènes

Méthylés.	Ethylés.	Propylés.
$C_6H_2(CH_3)^4 = 2.36$	$C_6H_4(C_2H_5)^2 = 2.23$	$C_6H_5C_3H_7 = 2.01$
$C_6H\ (CH_3)^5 = 2.54$	$C_6H\ (C_2H_5)^5 = 3.48$	
	$C_6\ (C_2H_5)^6 = 3.94$	

En soustrayant la dispersion moléculaire du benzène (1.48), le calcul donne pour chaque

(4) $CH_2 = 0.22$	(2) $C_2H_4 = 0.38$	(1) $C_3H_6 = 0.53$
(5) $CH_2 = 0.21$	(5) $C_2H_4 = 0.40$	
	(6) $C_2H_4 = 0.41$	

Ces valeurs restent aussi inaltérées dans les monophénols que nous avons examinés.

	(Phénol).	Trouvé.	Calculé.
Crésol (o. m. et p.)	$= 1.91 - 1.69 =$	0.22	0.22
Carvacrol (et Thymol)	$= 2.43 - 1.69 =$	0.74	$0.75\,(\overset{C_3H_6}{0.53} + \overset{1^\circ CH_2}{0.22})$
i-Butylphénol	$= 2.36 - 1.69 =$	0.67	$0.67\,(0.53 + \overset{4^{me} CH_2}{0.135})$

Il s'ensuit que la dispersion, aussi dans les cas anormaux, montre un parallélisme parfait avec la réfraction, et nous pouvons donc conclure, qu'autant qu'on laisse intact l'union de deux groupes spéciaux, p. e. $C_6H_5 . COOH$, $C_6H_5 . AzH_2$ etc., les constantes optiques de cette combinaison restent aussi intactes et les CH_2 interposés entre le phényle et l'hydrogène y entrent avec leurs propres valeurs (celles des

chaînes latérales des homologues benzéniques), tandis que l'introduction d'un CH_2 entre les deux groupes spéciaux apporte une diminution (normalisation) des constantes optiques d'autant plus grande, que leur combinaison directe a eu lieu avec une plus grande augmentation de la dispersion ; (acide phénylacétique, diphénylméthane, benzylamine etc.).

Après avoir démontré suffisamment que les valeurs de réfraction et de dispersion pour l'homologie, anormales dans les termes initiaux, deviennent constantes dans les termes avancés et égales pour toutes les séries différentes, la conception que nous en avons donnée implique que les valeurs des groupes terminaux sont également des constantes pour les termes avancés, c'est à dire indépendantes de la nature des séries d'où l'on puisse les calculer, et il nous reste donc à en faire le contrôle. Celui-ci peut se faire au moyen de plusieurs combinaisons, le plus rigoureusement au moyen des trois suivantes:

$$x - x, \quad y - y \text{ et } y - x,$$

où x et y représentent ces groupes terminaux, c'est à dire des groupes spéciaux, OH, COOH, AzH_2, C_6H_5 etc., combinés à un nombre suffisant de CH_2 pour établir la normalisation.

Or nous pouvons, pour simplifier les calculs nécessaires, considérer les valeurs de tous les CH_2 comme normales, et calculer les valeurs des groupes terminaux exempts de CH_2, comme nous l'avons déjà fait pour les séries examinées, si seulement nous ne perdons pas de vue que ces chiffres ne représentent pas les valeurs réelles de ces groupes spéciaux (qui du reste ne peuvent être déduites d'une combinaison chimique [1]), et qu'ils ne valent comme base de calcul que pour les termes assez avancés des séries homologues.

---

1) Même la valeur normale $\alpha = 7.754$ pour CH_2 ne représente pas la

Parmi les corps examinés jusqu'ici, il n'y en a cependant que très peu qui peuvent servir au but proposé; pour les corps de la formule $x\,(CH_2)^n\,x$, à groupes terminaux égaux, nous n'avons que les hydrocarbures saturés.

Une autre série qui pourrait venir en compte serait celle des hydrocarbures diphénylés; cependant le terme le plus avancé que nous avons pu examiner, le dibenzyle, quoique montrant avec l'homologue inférieur, le diphénylméthane, une réfraction pour CH_2 (A) à peu près normale, ne peut pas être considéré comme normalisé, parce qu'il n'est pas probable que l'influence réciproque des deux C_6H_5, si élevée [1]) d'après les dates du diphényle, serait déjà éteinte, lorsque dans les homologues du benzène la valeur normale de l'homologie ne commence qu'à partir du troisième terme. Or ceci indique la dispersion du CH_2 qui fut trouvée 0.19, au lieu de 0.135.

---

réfraction réelle de ce groupe; elle n'appartient qu'au CH_2 combiné à d'autres CH_2. Aussi la somme des équivalents de réfraction de C et de $2 \times H$ à l'état libre n'est pas représentée par $C + H_2 = CH_2 = 7.754$ (α).

1) Les constantes optiques, trouvées pour le triphénylméthane (voir les tabl. ci-après), prouvent aussi l'énorme influence que les groupes C_6H_5 voisins exercent l'un sur l'autre. En partant de l'équivalence optique des quatre hydrogènes du méthane, la substitution successive de ces hydrogènes par le phényle devrait causer une augmentation régulière des constantes optiques, si l'influence réciproque des phényles substitués était nulle. Cependant le contraire a lieu, comme le dénote le calcul suivant.

	Valeurs des C_6H_5 — (H) successifs.		
	Réfraction.		Dispersion.
	β	α	$\beta - \alpha$
Toluène — CH_4	43.9	42.4	1.5
Diphénylméthane — Toluène	45.1	43.4	1.7
Triphénylméthane — Diphénylméthane	47.3	45.1	2.2

Il en résulte qu'il y a même une augmentation progressive avec le nombre des phényles substitués.

J'ai donc examiné encore quelques autres substances [1]), parmi lesquelles s'en trouvent plusieurs, appartenant à la formule $x(CH_2)^n x$; les résultats de cet examen sont réunis dans les tableaux suivants.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Densité Température Vol. moléculaire.	$\frac{N\beta}{\frac{(\beta-1)}{\beta^2+2}\cdot\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}}$ VM.	$\frac{N\alpha}{\frac{(\alpha-1)}{\alpha^2+2}\cdot\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}}$ VM.	$\frac{N\beta-N\alpha}{\left(\frac{(\beta-\alpha)}{\beta^2+2}\cdot\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}-\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}\right)}$ VM.	$\frac{N_A}{\frac{(A-1)}{A^2+2}\cdot\frac{A^2-1}{A^2+2}}$ VM.	Réfraction moléculaire calculée d'après les constantes usitées.

Pentaméthylèneglycol.

$C_5H_{12}O_2$ (PM = 104). $HO(CH_2)^5OH$

0.9870	1.45623	1.44867	0.00756	1.43946	
11.5°	48.07	47.28	0.79	46.31	45.20
105.37	28.66	28.24	0.42	27.74	27.51
0.9445	1.43573	1.42822	0.00751	1.41908	
78°	47.98	47.15	0.83	46.15	45.20
110.11	28.78	28.34	0.44	27.81	27.51

Dibromure de triméthylène.

$C_3H_6Br_2$ (PM = 202). $BrCH_2 . CH_2 . CH_2Br$.

1.9874	1.53473	1.52233	0.01240	1.50724
14.8°	54.35	53.09	1.26	51.56
101.64	31.63	31.02	0.61	30.26

1) Plusieurs de ces corps je les dois encore à l'obligeance de Mr. le Prof. FRANCHIMONT, e. a. le pentaméthylèneglycol et la pentaméthylènediamine; à Mr. le Dr. VAN DORP je dois l'heptylamine et l'octylamine, à Mr. le Prof. MARKOWNIKOW un échantillon pur d'acide glutarique, pour lesquels j'exprime mes sincères remerciments. Les éthers des acides gras et de l'acide phénylacétique, de même que les éthers du guajacol ont été préparés en partant des acides correspondants purs et du guajacol pur cristallisé. L'éther cétylique du guajacol, préparé de la même façon que celui du phénol (tome XII N°. 3, p. 181), fut obtenu sous forme d'aiguilles fines avec un point de fusion de 54°. Tous ces corps, ainsi que les autres, tirés du commerce, furent soumis à une purification aussi soigneuse que possible; tous enfin furent distillés in vacuo ou à pression basse à l'exception de l'octylamine et de l'heptylamine, à cause des petites quantités disponibles.

1.8737	1.50149	1.48982	0.01167	1.47562
78°	54.06	52.80	1.26	51.27
107.81	31.79	31.16	0.63	30.39

Bromure de propyle (Brühl).

C_3H_7Br (PM = 123). $CH_3 . CH_2 . CH_2Br$.

1.3520	1.44055	1.43128	0.00927	1.41985
20°	40.08	39.23	0.85	38.20
90.98	23.97	23.56	0.41	23.02

Dicyanure d'éthylène.

$C_4H_4Az_2$ (PM = 80). $AzC . CH_2 . CH_2 . CAz$.

0.9686	1.41356	1.40664	0.00692	1.39822
83.8°	34.16	33.59	0.50	32.89
82.59	20.62	20.32	0.26	19.94

Diamine de pentaméthylène.

$C_5H_{14}Az_2$ (PM = 102). $AzH_2(CH_2)^5AzH_2$.

0.8736	1.46776	1.45889	0.00877	1.44809
16.6°	54.61	53.58	1.03	52.32
116.76	32.44	31.91	0.53	31.26

Propylamine.

C_3H_9Az (PM = 59). $CH_3 . CH_2 . CH_2 . AzH_2$.

0.7150	1.39184	1.38487	0.00697	1.37639
24.3°	32.34	31.76	0.58	31.06
82.52	19.64	19.33	0.31	18.95

Heptylamine.

$C_7H_{17}Az$ (PM = 115). $CH_3(CH_2)^6AzH_2$.

0.7689	1.42714	1.41954	0.00760	1.41029
26.5°	63.83	62.70	1.13	61.31
149.42	38.38	37.78	0.60	37.04

Octylamine.

$C_8H_{19}Az$ (PM = 129). $CH_3(CH_2)^7AzH_2$.

0.7769	1.43208	1.42449	0.00759	1.41525
26.8°	71.75	70.49	1.26	68.95
166.05	43.08	42.41	0.67	41.60

Acide glutarique.

$C_5H_8O_4$ (PM = 132). $COOH(CH_2)^3COOH$.

1.1919	1.43545	1.42793	0.00752	1.41878	
106.4°	48.23	47.39	0.84	46.38	46.62
110.75	28.93	28.49	0.44	27.96	28.01

Acide azélaïque.

$C_9H_{16}O_4$ (PM = 188). $COOH(CH_2)^7COOH$.

1.0287	1.43554	1.42808	0.00746	1.41900	
107.3°	79.60	78.23	1.37	76.57	76.38
182.76	47.74	47.03	0.71	46.15	45.89

Acide sébacique.

$C_{10}H_{18}O_4$ (PM = 202). $COOH(CH_2)^8COOH$.

0.9867	1.42700	1.41968	0.00732	1.41099	
133.3°	87.42	85.92	1.50	84.13	83.82
204.93	52.55	51.77	0.78	50.82	50.36

Oxalate de méthyle.

$C_4H_6O_4$ (PM = 118). $CH_3O . CO . CO . OCH_3$.

1.1199	1.38403	1.37734	0.00669	1.36920	
82.1°	40.46	39.76	0.70	38.90	39.18
105.37	24.64	24.25	0.39	23.79	23.54

Oxalate d'éthyle (Brühl).

$C_6H_{10}O_4$ (PM = 146). $C_2H_5O . CO . CO . OC_2H_5$.

1.0793	1.41564	1.40824	0.00740	1.39920	
20°	56.23	55.22	1.01	54.00	54.06
135.27	33.92	33.39	0.53	32.74	32.48

Malonate de méthyle.

$C_5H_8O_4$ (PM = 132). $CH_3OCO . CH_2 . COOCH_3$.

1.1586	1.42078	1.41372	0.00706	1.40513	
15.1°	47.94	47.14	0.80	46.16	46.62
113.93	28.88	28.45	0.43	27.93	28.01
1.0807	1.39182	1.38536	0.00646	1.37750	
82.3°	47.87	47.08	0.79	46.12	46.62
122.17	29.08	28.66	0.42	28.13	28.01

Malonate d'éthyle.

$C_7H_{12}O_4$ (PM = 160). $C_2H_5OCO . CH_2 . COOC_2H_5$.

1.0581	1.42048	1.41342	0.00706	1.40483	
16.8°	63.58	62.51	1.07	61.22	61.50
151.22	38.30	37.74	0.56	37.05	36.95
0.9900	1.39234	1.38579	0.00655	1.37782	
80°	63.41	62.35	1.06	61.06	61.50
161.62	38.51	37.94	0.57	37.24	36.95

Succinate d'éthyle.

$C_8H_{14}O_4$ (PM = 174). $C_2H_5OCO(CH_2)^2COOC_2H_5$.

1.0462	1.42900	1.42193	0.00707	1.41333	
11.8°	71.35	70.17	1.18	68.74	68.94
166.32	42.88	42.26	0.62	41.50	41.42

Sébaçate d'éthyle.

$C_{14}H_{26}O_4$ (PM = 258). $C_2H_5OCO(CH_2)^8COOC_2H_5$.

0.9634	1.44312	1.43573	0.00739	1.42674	
18.3°	118.67	116.69	1.98	114.28	113.58
267.80	71.01	69.98	1.03	68.72	68.24

Formiate d'éthyle (Landolt).

$C_3H_6O_2$ (PM = 74). $H . COOC_2H_5$.

0.9064	1.36420	1.35800	0.00620	1.35045	
20°	29.73	29.23	0.50	28.61	28.32
81.64	18.21	17.93	0.28	17.59	17.26

Acétate d'éthyle (Landolt).

$C_4H_8O_2$ (PM = 88). $CH_3 . COOC_2H_5$.

0.9007	1.37709	1.37068	0.00641	1.36288	
20°	36.84	36.21	0.63	35.45	35.76
97.69	22.47	22.13	0.34	21.71	21.73

Propionate d'éthyle.

$C_5H_{10}O_2$ (PM = 102). $CH_3 . CH_2 . COOC_2H_5$.

0.8895	1.38871	1.38242	0.00629	1.37476	
19.5°	44.57	43.85	0.72	42.98	43.20
114.67	27.11	26.71	0.40	26.23	26.20

n. Butyrate d'éthyle.

$C_6H_{12}O_2$ (PM = 116). $CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$.

0.8829	1.39927	1.39271	0.00656	1.38473	
15.4°	52.46	51.60	0.86	50.55	50.64
131.39	31.80	31.33	0.44	30.77	30.67

Laurate d'éthyle.

$C_{14}H_{28}O_2$ (PM = 228). $CH_3(CH_2)^{10}COOC_2H_5$.

0.8679	1.44022	1.43279	0.00743	1.42375	
12°	115.64	113.69	1.95	111.32	110.16
262.70	69.32	68.30	1.02	67.06	66.48

Guajacol.

$C_7H_8O_2$ (PM = 124). $C_6H_4 . OH . OCH_3$ (1 : 2).

1.1287	1.55726	1.53833	0.01893	1.51529	
21.4°	61.22	59.14	2.08	56.61	55.76
109.86	35.38	34.38	1.00	33.15	33.06

Ether méthylique de guajacol.

$C_8H_{10}O_2$ (PM = 136). $C_6H_4 . OCH_3 . OCH_3$ (1 : 2).

1.0811	1.54681	1.52870	0.01811	1.50666	
21.2°	69.79	67.49	2.30	64.68	63.20
127.57	40.47	39.35	1.12	37.96	37.53

Ether éthylique de guajacol.

$C_9H_{12}O_2$ (PM = 148). $C_6H_4 . OC_2H_5 . OCH_3$ (1 : 2)

1.0505	1.53763	1.52077	0.01686	1.50025	
17.4°	77.79	75.35	2.44	72.38	70.64
144.69	45.23	44.04	1.19	42.58	42.00

Ether cétylique de guajacol.

$C_{23}H_{40}O_2$ (PM = 344). $C_6H_4 . OO_{16}H_{33} . OCH_3$ (1 : 2).

0.8749	1.47209	1.46121	0.01088	1.44797	
79.4°	187.78	183.45	4.33	178.19	174.80
397.76	111.40	109.19	2.21	106.41	104.58

Alcool propylique.

C_3H_8O (PM = 60). $CH_3 . CH_2 . CH_2OH$.

0.8108	1.39333	1.38688	0.00645	1.37903	
11.8°	29.11	28.63	0.48	28.05	27.61
74.00	17.67	17.42	0.25	17.10	17.01

Alcool n. butylique.

$C_4H_{10}O$ (PM = 74). $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$.

0.8130	1.40642	1.39974	0.00668	1.39161	
15.5°	36.99	36.38	0.61	35.64	35.05
91.02	22.38	22.05	0.33	21.65	21.48
0.7607	1.37936	1.37307	0.00629	1.36541	
80.2°	36.90	36.29	0.61	35.55	35.05
97.28	22.50	22.17	0.33	21.76	21.48

Phénylacétate d'éthyle.

$C_{10}H_{12}O_2$ (PM = 164). $C_6H_5 . CH_2 . COOC_2H_5$.

1.0385	1.51153	1.49780	0.01373	1.48097	
11.7°	80.78	78.61	2.17	75.96	76.08
157.92	47.35	46.27	1.08	44.93	45.16

Sébaçate de méthyle.

$C_{12}H_{22}O_4$ (PM = 230). $CH_3OOC(CH_2)^8COOCH_3$.

0.9432	1.42070	1.41364	0.00706	1.40505	
78°	102.59	100.87	1.72	98.77	98.70
243.85	61.80	60.89	0.91	59.77	59.30

p. Toluidine.

C_7H_9Az (PM = 107). $C_6H_4(CH_3)AzH_2$ (1 : 4).

0.9339	1.55209	1.53063	0.02146	1.50451
78.9°	63.25	60.79	2.46	57.80
114.57	36.62	35.43	1.19	33.95

Triphénylméthane.

$C_{19}H_{16}$ (PM = 244). $(C_6H_5)^3CH$.

1.0081	1.60208	1.57879	0.02329	1.55044	
106.5°	145.73	140.09	5.64	133.23	130.98
242.02	83.04	80.41	2.63	77.18	76.80

Acide lévulique.

$C_5H_8O_3$. (PM = 116). $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$.

1.1431	1.45011	1.44211	0.00800	1.43237	
14.8°	45.68	44.86	0.82	43.88	43.91
101.48	27.28	26.86	0.42	26.34	26.45
1.0877	1.42684	1.41917	0.00767	1.40984	
82.4°	45.52	44.70	0.82	43.71	43.91
106.65	27.37	26.94	0.43	26.41	26.45

Quoique pour le contrôle en vue il aurait suffi d'examiner un seul terme élevé de chaque série $x(CH_2)^n x$, nous en

avons examiné plusieurs, afin de vérifier aussi pour ces séries les valeurs normales de l'homologie. Comme le démontre l'aperçu suivant, elles donnent absolument les mêmes valeurs que celles qui furent obtenues auparavant.

	Nombre des CH_2.	Réfraction.			Dispersion.
		β	α	A	$\beta - \alpha$
Octylamine — Propylamine =	5 ×	7.88	7.75	7.58	0.136
Acide sébacique — glutarique [1]) =	5 ×	7.89	7.75	7.59	0.134
Sébaçate — succinate d'éthyle [2]) =	6 ×	7.89	7.75	7.59	0.133
Laurate — propionate d'éthyle [2]) =	9 ×	7.90	7.76	7.59	0.137
Guajacolate de cétyle — éthyle [1]) =	14 ×	7.90	7.76	7.60	0.136

1) Comme correction de température nous avons appliqué $\frac{3}{1000}$ (ca. 80°), $\frac{4}{1000}$ (ca. 105°), $\frac{5}{1000}$ (ca. 130°).

2) Les éthers des acides mono- et bibasiques permettent encore de calculer pour la température ordinaire les valeurs de l'homologie pour la formule $(n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ VM. On déduit des deux séries les mêmes valeurs:

$$\beta = 4.69, \quad \alpha = 4.62 \text{ et } A = 4.535, \quad (\beta - \alpha) = 0.07.$$

Avec ces chiffres nous pourrions donc effectuer les calculs analogues à ceux que nous venons de faire pour la formule $(n - 1)$ VM. Je crois cependant pouvoir m'en abstenir. Si l'on calcule pour les valeurs extrêmes de l'indice de réfraction des corps liquides, dont nous nous occupons ($n =$ ca. 1.35 — 1.65), la relation des grandeurs $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ et $n - 1$, on trouve que celle-ci répond assez exactement à une fonction linéaire qui peut être exprimée (à quelques dix-milliémes près) par l'équation $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} / n - 1 = 0.856 - 0\,1785\, n$.

Ceci explique pourquoi pour les valeurs de l'homologie on trouve pour la formule en n^2 des régularités semblables à celles qui ont été obtenues pour la formule en n. La formule en n^2 n'a donc pas d'avantage sur celle en n, mais a le désavantage de donner des écarts plus grands pour des températures différentes.

Pour les membres initiaux on trouve aussi des divergences pour les valeurs de l'homologie, qui sont tantôt abaissées tantôt agrandies.

	β	α	A
Acétate — formiate d'éthyle (LANDOLT) . . .	7.11	6.98	6.84
Malonate — oxalate de méthyle	7.36	7.26	7.14
Malonate d'éthyle — malonate de méthyle . .	7.82	7.68	7.53
Ether méthylique de guajacol — guajacol . . .	8.57	8.35	8.07
Ether éthylique — méthylique de guajacol . .	8.00	7.86	7.70

Ces exemples prouvent ensuite que la valeur de l'homologie dans les éthers est très différente, selon que le CH_2 est introduit dans le radical de l'acide (malonate — oxalate de méthyle) ou dans celui de l'alcool (malonate d'éthyle — malonate de méthyle), et cela explique que pour les métamères, parmi les membres initiaux des éthers des acides gras, on a trouvé des constantes optiques différant entre elles considérablement. Au contraire nous pouvions prédire que les éthers métamères, dont le radical de l'acide et celui de l'alcool contiennent un nombre élevé de CH_2, montreront des réfractions et des dispersions moléculaires identiques, p. e. le butyrate de cétyle et le laurate d'octyle ou le palmitate de butyle etc.

En procédant au contrôle proposé, nous calculons d'abord les valeurs des groupes spéciaux au moyen des dates obtenues pour des corps de la formule $x(CH_2)x$, en soustrayant pour chaque CH_2 la valeur normale de l'homologie et en divisant la différence par deux.

Ainsi l'on trouve pour

x	β	α	A	(E)	Calculé d'après les dates
— CH_3	8.965	8.81	8.615	± 0.02	de l'hexane (Brühl) $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$.
— Br.	15.34	14.92	14.40	„ 0.03	du dibromure de triméthylène $BrCH_2 . CH_2 . CH_2Br$.
— CAz	9.22	9.07	8.88	„ 0.02	du dicyanure d'éthylène [1]) $AzC . CH_2 . CH_2 . CAz$.
— AzH_2	7.58	7.41	7.19	„ 0.03	de la diamine de pentaméthylène $AzH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.AzH_2$.
— COOH	12.35	12.15	11.89	„ 0.04	des acides sébacique et azélaïque $COOH(CH_2)^{8-7}COOH$.
— $COOC_2H_5$	27.77	27.33	26.78	„ 0.06	du sébaçate d'éthyle $C_2H_5OOC(CH_2)^8COOC_2H_5$.
— $COOCH_3$	19.90	19.58	19.18	„ 0.05	du sébaçate de méthyle $CH_3OOC(CH_2)^8COOCH_3$.

Les valeurs suivantes ont été calculées au moyen des deux combinaisons $CH_3 — (CH_2)^n — CH_3$ (paraffines) et $CH_3 — (CH_2)^n — y$ (cétones, oximes, amides etc.).

y	β.	α.	A.	(E)	Calculé d'après l'hexane et
—OH	4.35	4.30	4.25	± 0.04	l'alcool n. butylique [1])
—C_6H_5	45.20	43.62	41.69	„ 0.07	le propylbenzène
—$COCH_3$	17.51	17.20	16.82	„ 0.06	la méthylhexylcétone
—$COAzH_2$	16.47	16.06	15.57	„ 0.06	l'heptylamide
—CH : AzOH	17.71	17.25	16.69	„ 0.06	l'oenanthaldoxime
—J	25.59	24.56	23.32	„ 0.15	l'iodure de cétyle
—OC_6H_5	48.94	47.19	45.06	„ 0.17	le phénate de cétyle
—O . C_6H_4 . OCH_3 (1 : 2)	61.04	58.88	56.26	„ 0.18	le guajacolate de cétyle
—CO—	8.22	8.07	7.90	„ 0.06	la dipropylcétone

1) Bien que le dicyanure d'éthylène ne contienne que deux CH_2, il est

Il est évident que des erreurs de plusieurs millièmes peuvent adhérer à tous ces chiffres, surtout à ceux qui sont calculés au moyen de deux systèmes différents (y, dernier tableau), parce que l'erreur expérimentale de $\frac{1}{1000}$ dans les chiffres élevés, dont ils sont déduits, retombe entièrement sur eux.

Ainsi on trouva p. e. pour l'iodure de cétyle $\alpha = 149.68$ (corr.). Si l'on admet, que ce chiffre peut être erronné de $\frac{1}{1000}$, la vraie valeur serait 149.68 ± 0.15, et cette faute de ± 0.15 détermine par conséquent l'erreur dans le chiffre calculé pour l'iode (24.56), ce qui revient à une faute d'environ 6 millièmes. Nous avons donc évalué les grandeurs de ces erreurs pour les différents groupes, qui sont indiquées par (E) dans la dernière colonne des tableaux précédents.

En combinant maintenant les valeurs de deux de ces groupes spéciaux, déduites de deux séries différentes $x\,(CH_2)^n\,x$ et $y\,(CH_2)^n\,y$, nous pouvons calculer celles des termes avancés d'une troisième série $x\,(CH_2)^n\,y$ au moyen des constantes de l'homologie, et ces valeurs devront alors être identiques avec celles qui ont été trouvées par l'expérience (entre les limites de l'erreur admissible).

---

probable que la normalisation est établie, parce que les constantes trouvées pour l'acétonitrile $CH_3 . CAz$ et le propionitrile $CH_3 . CH_2 . CAz$ indiquent une valeur normale pour le premier CH_2.

Quoique nous ayons examiné le pentaméthylèneglycol, les valeurs pour OH ont été déduites de celles de l'alcool n-butylique, parce qu'il est difficile d'obtenir le glycol absolument libre de toute trace d'eau, surtout comme nous n'avions que quelques grammes à notre disposition. Un contenu en eau amoindrit considérablement l'indice de réfraction du glycol ($n_A = 1.44$, eau $= 1.33$), tandis que les densités du glycol et de l'eau sont peu différentes (0.99 et 1.—). Calculé d'après les dates obtenues pour le dit glycol, nous avons OH $= 4.31$ (β), 4.26 (α) et 4.18 (A), ce qui du reste correspond assez bien avec les chiffres déduits de l'alcool butylique. La différence peut être expliquée par un contenu en eau dans le glycol de 1 pour cent.

L'alcool butylique, comme l'alcool propylique, fut obtenu exempt d'eau par distillation fractionnée avec du sodium.

1. Bromures d'alkyles norm.

$CH_3 — (CH_2)^n — Br$.

Le calcul a été fait d'après les valeurs de CH_3 (déduites de l'hexane) et de Br (déduites du dibromure de triméthylène).

		Trouvé.	Calculé.
Bromure de propyle $CH_3 — (CH_2)^2 — Br$ (Brühl).	β	40.08	40.09
	α	39.23 ± 0.04	39.24 ± 0.05
	A	38.20	38.20

2. Cyanures d'alkyles norm.

$CH_3 — (CH_2)^n — CAz$.

Le calcul a été fait d'après l'hexane et le dicyanure d'éthylène.

Propionitrile $CH_3 — CH_2 — CAz$	β	26.05	26.08
	α	25.62 ± 0.03	25.64 ± 0.04
	A	25.10	25.09

3. Amines prim. norm. $CH_3 — (CH_2)^n — AzH_2$.

Le calcul a été fait d'après l'hexane et la diamine de pentaméthylène.

Propylamine $CH_3 — (CH_2)^2 — AzH_2$	β	32.34	32.33
	α	31.76 ± 0.03	31.73 ± 0.05
	A	31.06	30.99
Heptylamine $CH_3 — (CH_2)^6 — AzH_2$	β	63.83	63.88
	α	62.70 „ 0.06	62.75 „ 0.05
	A	61.31	61.35
Octylamine $CH_3 — (CH_2)^7 — AzH_2$	β	71.75	71.77
	α	70.49 „ 0.07	70.50 „ 0.05
	A	68.95	68.94

4. Acides gras norm. $CH_3 — (CH_2)^n — COOH$.

Le calcul a été fait d'après l'hexane et les acides bibasiques.

Acide propionique $CH_3 — (CH_2)^2 — COOH$ . . .	β	29.21	29.22
	α	28.71 ± 0.03	28.72 ± 0.06
	A	28.10	28.10

		Trouvé.		Calculé.	
Acide butyrique	$CH_3 — (CH_2)^3 — COOH$ . . .	β 37.14 α 36.50 A 35.71	± 0.04	37.11 36.47 35.69	± 0.06
Acide heptylique	$CH_3 — (CH_2)^5 — COOH$ . . .	β 60.76 α 59.72 A 58.45	„ 0.06	60.78 59.73 58.46	„ 0.06
Acide nonylique	$CH_3 — (CH_2)^7 — COOH$ . . .	β 76.51 α 75.19 A 73.58	„ 0.07	76.56 75.24 73.64	„ 0.06
Acide laurique	$CH_3 — (CH_2)^{10} — COOH$ . .	β 100.25 α 98.53 A 96.45	„ 0.10	100.23 98.50 96.41	„ 0.06
Acide palmitique	$CH_3 — (CH_2)^{14} — COOH$ . .	β 131.76 α 129.51 A 126.79	„ 0.13	131.79 129.52 126.77	„ 0.06
Acide stéarique	$CH_3 — (CH_2)^{16} — COOH$ . .	β 147.50 α 145.00 A 141.96	„ 0.14	147.57 145.02 141.95	„ 0.06
Acide cérotique	$CH_3 — (CH_2)^{25} — COOH$ . .	β 218.54 α 214.78 A 210.21	„ 0.21	218.57 214.81 210.26	„ 0.06

5. Ethers éthyliques des acides gras.

$$CH_3 — (CH_2)_n — COOC_2H_5.$$

Le calcul a été fait d'après l'hexane et les éthers des acides bibasiques.

Propionate d'éthyle	$CH_3 — (CH_2) — COOC_2H_5$. .	β 44.57 α 43.85 A 42.98	± 0.04	44.63 43.90 42.99	± 0.08
Butyrate d'éthyle	$CH_3 — (CH_2)^2 — COOC_2H_5$.	β 52.46 α 51.60 A 50.55	„ 0.05	52.52 51.65 50.58	„ 0.08
Laurate d'éthyle	$CH_3 — (CH_2)^{10} — COOC_2H_5$.	β 115.64 α 113.69 A 111.32	„ 0.11	115.63 113.68 111.30	„ 0.08

6. Corps phénylés. $C_6H_5 — (CH_2)^n — x$.

Le calcul a été fait comme ci-dessus, mais avec le propylbenzène au lieu de l'hexane.

		Trouvé.		Calculé.	
Acide phénylacétique	$C_6H_5 — (CH_2) — COOH$.	β 65.33 α 63.41 A 61.07	± 0.06	65.45 63.52 61.17	± 0.11
Acide phénylpropionique	$C_6H_5 — (CH_2)^2 — COOH$.	β 73.21 α 71.13 A 68.63	„ 0.07	73.34 71.28 68.76	„ 0.11
Acide phénylvalérianique	$C_6H_5 — (CH_2)^4 — COOH$.	β 89.06 α 86.68 A 83.82	„ 0.09	89.12 86.79 83.94	„ 0.11
Phénylacétate d'éthyle	$C_6H_5—(CH_2)—COOC_2H_5$.	β 80.78 α 78.61 A 75.96	„ 0.08	80.86 78.70 76.06	„ 0.13
Phényléthylamine	$C_6H_5 — (CH_2)^2 — AzH_2$.	β 68.58 α 66.53 A 64.05	„ 0.07	68.56 66.54 64.06	„ 0.10

7. Acides gras acétylés.

$CH_3CO — (CH_2)^n — COOH$.

Le calcul a été fait d'après la méthylhexylcétone et les acides bibasiques.

Acide lévulique $CH_3 . CO — CH_2 — CH_2 — COOH$.	β 45.68 α 44.86 A 43.88	± 0.04	45.64 44.86 43.89	± 0.10

Même sans avoir recours aux chiffres indiquant les erreurs admissibles (E) mis à côté des réfractions moléculaires, on s'aperçoit aisément de la bonne concordance entre les valeurs trouvées et calculées, et je me crois en droit de la considérer comme une preuve de justesse non seulement de ce que nous venons d'avancer, mais aussi des valeurs numériques trouvées pour les différents corps examinés.

(*A suivre*).

Dérivés ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone,

PAR M.M. C. A. LOBRY DE BRUYN et A. P. N. FRANCHIMONT

(Communication provisoire.)

La transformation directe des hydrates de carbone en dérivés ammoniacaux cristallisés n'a pas été observée jusqu'ici. L'on connaît, il est vrai, quelques corps qui appartiennent à cette classe de substances; en premier lieu la soi-disante glucosamine de LEDDERHOSE, préparée sous forme de chlorhydrate, si l'on fait bouillir la chitine des coléoptères avec de l'acide chlorhydrique; cette base a été étudiée encore par M. F. TIEMANN [1]). En second lieu l'isoglucosamine et l'acrosamine de M. EMIL FISCHER [2]), préparées toutes les deux sous forme de sels par voie indirecte, à savoir par réduction des osazones (de la d-glucosazone et de l'acrosazone). Les bases elles-mêmes cependant n'ont pas été préparées jusqu'ici à l'état de pureté; l'on n'a pu obtenir que des substances sirupeuses.

La transformation directe par l'ammoniaque des hydrates de carbone en corps basiques cristallisés offre en tout cas quelque intérêt, pour la chimie pure tout aussi bien que pour la physiologie végétale. Car les hydrates de carbone

---

1) Ber. **17**, p. 241; **19**, p. 49.
2) Ber. **19**, p. 1920; **20**, p. 2566.

sont les produits primaires, observés jusqu'ici, qui prennent naissance lors de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes. Eh bien si l'on doit accepter que les substances azotées des végétaux doivent leur origine aux hydrates de carbone, les bases mentionnées pourraient jouer un rôle intermédiaire quelconque.

Le dérivé ammoniacal cristallisé de la d-glucose a été observé par nous pour la première fois au commencement de cette année, lors d'une recherche comparative sur les propriétés chimiques des deux pentacétates de la glucose [1]). Peu à peu il prend naissance sous forme de petites aiguilles qui s'agglomèrent en agrégats cristallins, quand on dissout les deux isomères dans de l'ammoniaque alcoolique.

La même base a été préparée aussi par voie directe en partant de la glucose ordinaire. L'on sait qu'en général les hydrates de carbone ne se dissolvent pas ou presque pas dans l'alcool ordinaire absolu; la solubilité dans l'alcool méthylique est un peu plus grande, notamment pour quelques-uns d'entre eux. Cependant la présence de l'ammoniaque dans l'alcool augmente cette solubilité; peu encore pour la plupart des hydrates de carbone dans le cas de l'alcool éthylique, mais d'une façon remarquable et notable dans le cas de l'alcool méthylique [2]). C'est ainsi que la d-glucose, à peu près insoluble dans l'ammoniaque éthylalcoolique, se dissout abondamment dans l'ammoniaque méthylalcoolique (100 à 125 gr. par 0.5 L.). Si l'on abandonne cette solution à elle-même pendant quelques semaines, l'on voit se former peu à peu la d-glucosamine en forme d'agrégats cristallins, le pouvoir rotatoire s'abaissant peu à peu [3]). Cette d-glucosamine est isomère mais non identique

---

1) Acad. R. d'Amsterdam. Juin 1893. — Ce Rec. XI, p. 106.

2) Cette solution a été recommandée par l'un de nous au lieu de l'ammoniaque éthylalcoolique, surtout parce qu'elle contient à peu près deux fois plus d'ammoniaque. (Ce Rec. XI, p. 155 et Ber. **26**, p. 268.)

3) Cette observation date aussi des premiers mois de cette année.

à la glucosamine de la chitine. Ceci ne pourrait étonner, parce que la substance sirupeuse que TIEMANN et SCHEIBLER [1]) ont obtenue de cette dernière glucosamine au moyen d'acide nitreux, n'est pas fermentescible.

Le sucre de lait et la galactose, insolubles dans l'ammoniaque éthylalcoolique, se dissolvent également dans l'ammoniaque méthylalcoolique, quoique moins que la d-glucose. Dans le sein de ces solutions des bases cristallisées se forment aussi après quelque temps. La lactosamine est, à ce qu'il semble, une aldéhyde-ammoniaque.

La fructose se dissout non seulement dans l'ammoniaque méthylalcoolique, mais de même assez bien dans l'ammoniaque éthylalcoolique. Il se forme également mais lentement des corps basiques, le pouvoir rotatoire changeant simultanément. L'on obtient un corps amorphe vitreux et un corps cristallisé (peut-être des isomères) qui ont la même teneur en azote que la d-glucosamine. Il est probable qu'on ait affaire ici, à l'état de corps pur, à l'isoglucosamine de M. EMIL FISCHER, que ce savant a pu transformer en fructose au moyen d'acide nitreux.

Les quatre substances basiques mentionnées présentent des différences quant à leur stabilité. La d-glucosamine et la lactosamine p. e. abandonnent leur ammoniaque, si on les fait bouillir quelque temps avec de l'acide sulfurique à $^1/_{10}$ n., de sorte qu'on peut aisément doser l'azote par titrage. La solution aqueuse de la lactosamine sent l'ammoniaque après quelque temps. La fructosamine au contraire est plus stable; l'azote ne se laisse pas éloigner par chauffage avec de l'acide sulfurique dilué. Au contraire pour le dosage de l'azote d'après la méthode de KJELDAHL il faut un échauffement de longue durée, fait dû peut-être à une condensation interne et à la formation de substances à noyaux azotés.

L'examen de ces substances basiques, pour lesquelles le

---

1) Ber. **17**, p. 246; v. E. FISCHER, Ber. **20**. p. 2566.

nom général d'osamines ne saurait être que provisoire, sera poursuivie [1]).

L'application de l'emploi de la solution de l'ammoniaque dans l'alcool méthylique, lors de l'étude des hydrates de carbone, pourra rendre sans doute plusieurs services encore.

Amsterdam — Leide,
Octobre 1893.

---

1) M. F. H. VAN LEENT a commencé l'étude de la galactose et du sucre de lait (et de ses modifications), par rapport à l'ammoniaque méthylalcoolique dans le laboratoire de l'un de nous (L. D. B.).

Synthèse de la dioxime de l'oxanilide (oxalène-dianilidoxime),

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Dans les „Berichte," T. **26**, 1405 j'ai démontré, que par l'action de l'aniline sur le prétendu „dibromenitroacétonitrile" (nommé maintenant dibromeglyoximperoxyde), il se forme une combinaison $C_{14}H_{14}Az_4O_2$ qui, par sa décomposition en oxanilide et en hydroxylamine, ainsi que par ses autres propriétés chimiques, doit être envisagée comme la dioxime de l'oxanilide:

$$\begin{array}{l} C_6H_5AzH\,.\,C = AzOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5AzH\,.\,C = AzOH. \end{array}$$

Ce composé n'est donc autre chose qu'un produit de substitution de la combinaison $C_2H_6Az_4O_2$:

$$\begin{array}{l} H_2Az\,.\,C = AzOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ H_2Az\,.\,C = AzOH \end{array}$$

préparée par M. E. FISCHER [1]) par la combinaison du cyanogène et de l'hydroxylamine, et nommée par lui oxalamidoxime. En effet, il donne la réaction caractéristique [2]) des amidoximes avec la liqueur de FEHLING ou D'OST.

---

1) B. **22**, 1930.
2) B. **22**, 1937.

M. TIEMANN [1]) obtint simultanément avec M. FISCHER l'oxalamidoxime, mais nommait ce corps oxalène-diamidoxime. Il préparait la combinaison en question par l'action de l'hydroxylamine sur les combinaisons qui se forment par la saturation d'une base aromatique primaire avec le gaz cyanogène. Comme produit secondaire il obtint dans cette réaction l'oxalène-anilidoxime-amidoxime

$$\begin{array}{c} C_6H_5HAz\,.\,C = AzOH \\ | \\ H_2Az\,.\,C = AzOH, \end{array}$$

mais l'oxalène-dianilidoxime, c'est-à-dire la combinaison décrite par moi l. c., ne fut pas trouvée.

Il semblait possible de l'obtenir par l'action de l'aniline sur l'oxalène-diamidoxime; cependant M. ZINKEISEN [2]) a essayé de plusieurs manières de substituer dans l'oxalène-diamidoxime les groupes amido par des groupes anilido, mais sans réussir.

Une autre méthode pour parvenir à la synthèse de l'oxalène-dianilidoxime est donnée par le fait, découvert par M. EPHRAIM [3]), que la dithiooxamide réagit avec l'hydroxylamine pour donner l'oxalène-diamidoxime:

$$\begin{array}{c} H_2Az\,.\,C = S \\ | \\ H_2Az\,.\,C = S \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H_2Az\,.\,C = AzOH \\ | \\ H_2Az\,.\,C = AzOH. \end{array}$$

En effet, en faisant réagir la dithiooxanilide avec l'hydroxylamine, j'ai obtenu l'oxalène-dianilidoxime désirée:

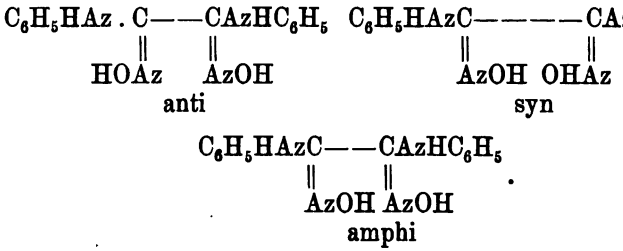
$$\begin{array}{c} C_6H_5HAz\,.\,C = S \\ | \\ C_6H_5HAz\,.\,C = S \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5HAz\,.\,C = AzOH \\ | \\ C_6H_5HAz\,.\,C = AzOH. \end{array}$$

Ajoutons que la substitution directe des atomes d'oxygène de l'oxanilide par les groupes oxamido n'a pas réussi, quoique j'en aie fait plusieurs tentatives.

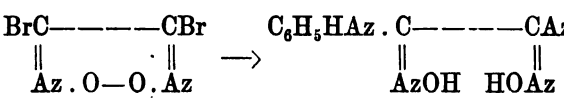
---

1) **B. 22**, 1936.
2) **B. 22**, 2955.
3) **B. 22**, 2306.

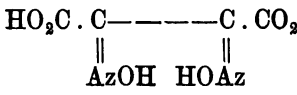
De l'oxalène-dianilidoxime peuvent exister, selon la théorie de M.M. Werner et Hantzsch, trois isomères stéréochimiques:



La combinaison, prenant naissance par l'action de l'aniline sur le dibromeglyoximeperoxyde, doit avoir la structure syn



d'autant plus que l'isomère syn doit être le plus stable des trois. En effet, on sait par les recherches de M. Hantzsch [1]) et de ses élèves que le groupe hydroxyle des oximes a une tendence à s'éloigner des groupes dits positifs et de s'approcher de ceux dits négatifs. Il était donc aussi très probable, que l'oxalène-dianilidoxime, se formant de la dithiooxanilide et de l'hydroxylamine, eût la structure syn. Il est vrai que M. Söderbaum [2]) obtint par l'action de l'hydroxylamine sur l'acide dioxytartrique, en opérant à basse température, comme produit primaire l'isomère syn, labile dans ce cas :



Cependant, en concentrant sa solution éthérique sur le bain-marie, ce corps syn se convertit déjà dans l'isomère stable

1) **B. 25**, 2167.
2) **B. 24**, 1215.

anti. L'action de l'hydroxylamine sur la dithiooxanilide n'ayant lieu que dans le bain-marie bouillant, la formation d'un isomère labile comme produit primaire semble exclue. En effet l'oxalène-dianilidoxime, obtenue soit du dibromeglyoximperoxyde, soit de la dithiooxanilide, sont identiques.

Voici les détails expérimentaux de cette recherche.

Préparation de la dithiooxanilide.

M. Wallach[1]) a découvert cette combinaison. Parce qu'il ne décrit sa préparation que très sommairement, il me semble utile d'y ajouter quelques observations. 4.8 gr. ou un multiple de l'oxanilide bien sèche sont mis dans une petite cornue avec 8.5 gr. ou un multiple de pentachlorure de phosphore. On chauffe dans un bain d'huile à 110°. Après quelque temps la masse se liquéfie et il distille du $POCl_3$. On tient la température à la même hauteur pendant une demi-heure; ensuite on éloigne le $POCl_3$ restant par distillation dans le vide.

Le résidu dans la cornue est dissout dans environ 50 c.M³. de benzine; à travers cette solution on dirige un courant de gaz hydrogène sulfuré bien sec. Le liquide se colore de plus en plus pendant l'opération; on la termine quand des gouttes noires et visqueuses commencent à se déposer sur les parois du vase. Le rendement de dithiooxanilide dépend beaucoup du moment où l'on cesse à introduire le gaz hydrogène sulfuré. Quand on le poursuit trop longtemps, il se forme une masse noire très visqueuse, d'où l'on ne peut tirer que peu de la combinaison désirée. Si au contraire l'on cesse trop tôt, le produit primaire chloré n'est pas attaqué entièrement. Parce qu'il est assez difficile de con-

---

1) B. **12**, 1065; **13**, 528.

naître le juste moment pour cesser l'action du gaz nommé, le rendement peut différer beaucoup. Le rendement maximum qui fut obtenu était de 50 °/₀ du poids de l'oxanilide.

Après l'introduction de l'hydrogène sulfuré on verse la liqueur dans une solution diluée de soude caustique, on agite fortement, on sépare la liqueur benzénique de la solution aqueuse, et on introduit dans celle-ci un courant de dioxyde de carbone qui précipite la dithiooxanilide à peu près pure. Une cristallisation dans l'alcool suffit pour la purifier tout-à-fait. La combinaison se présente alors sous forme de belles aiguilles luisantes de couleur rouge-vif. Elle fond à 133°, comme l'a déjà trouvé M. Wallach l. c. Le point de fusion à 80°, que mentionne M. Vorländer [1]), ne fut pas observé par moi.

N'ayant pas trouvé d'analyse de la dithiooxanilide, j'en ai dosé l'azote selon la méthode de Kjeldahl:

0.1948 gr. donnèrent une quantité d'ammoniaque équivalente à 13.8 c.M³. $^1/_{10}$ normal d'acide.

Calculé pour $C_{14}H_{12}Az_2S_2$:		Trouvé:
Az	10.3	9.9

Action de l'hydroxylamine sur la dithiooxanilide.

5 gr. de dithiooxanilide sont mises en contact avec une solution alcoolique d'hydroxylamine libre; on prépare celle-ci en ajoutant à une solution alcoolique de 5 gr. d'hydrochlorate d'hydroxylamine (la double quantité théorique) une quantité équivalente d'éthylate (ou méthylate) de soude, et en décantant du sel marin qui se précipite; on a soin que l'alcali ne se trouve pas en excès. Le volume total de la liqueur est choisi tel, qu'à la température d'ébullition presque

1) B. 24, 809.

tout entre en solution. En chauffant dans le bain-marie, on constate bientôt le dégagement d'hydrogène sulfuré; il se sépare aussi du soufre. On prolonge l'échauffement jusqu'à ce que ce phénomène ait cessé, ce qui dure quelques heures. L'alcool est éloigné maintement par distillation; on reprend le reste dans le matras avec de l'acide chlorhydrique dilué en digérant pendant quelques minutes sur le bain-marie. On dilue, et l'on refroidit le liquide; une certaine quantité d'une masse résineuse se dépose. En filtrant on obtient une liqueur limpide, à laquelle on ajoute prudemment de l'ammoniaque concentrée. Le précipité qui se forme est la combinaison désirée. Le rendement en est assez petit. Par cristallisation dans l'acide acétique fort, en ajoutant à la solution chaude une petite quantité d'eau, jusqu'à ce qu'elle se trouble, on obtient l'oxalène-dianilidoxime pure.

L'oxalène-dianilidoxime fut identifiée par les moyens suivants.

D'abord, la combinaison obtenue était exempte de soufre. Le dosage de l'azote donna le résultat suivant:

0.1538 gr. donnèrent 27.4 c.M.^{3} d'azote de 18°, press. bar. 757 m.M.

Calculé pour $C_{14}H_{14}Az_4O_2$:		Trouvé:
Az	20.74	20.5

La combinaison donnait avec la liqueur d'Ost la réaction des amidoximes. Elle se dissout aussi bien dans les acides que dans les alcalis. En la chauffant en tube scellé pendant 5 heures à 130° avec de l'acide chlorhydrique, les produits de la réaction sont de l'hydroxylamine, de l'acide oxalique, de l'aniline, et une petite quantité d'oxanilide.

Une légère différence se montrait entre le point de fusion de l'oxalène-dianilidoxime, obtenue de la manière décrite ici, et celui de la même combinaison, préparée du dibromeglyoximhyperoxyde. Tandis que celle-ci fond à 215°, celle-là fond à 210°. Néanmoins je crois que les deux produits sont identiques. D'abord il faut observer que tous deux se ra-

mollissent avant de fondre, et qu'ils se décomposent en fondant, ce qui rend le point de fusion assez difficile à déterminer. La forme cristalline des deux produits est la même; tous deux cristallisent en plaques minces, quadratiques. Ils se dissolvent tous deux très-facilement dans l'alcool et l'acide acétique, et peu dans l'éther. Les dérivés acétylés se forment de la même manière. En les mettant en contact avec dix fois leur poids d'anhydride acétique et en chauffant, ils se dissolvent, mais aussitôt commence la cristallisation de la combinaison diacétylique. Ces composés-ci présentent encore la même forme cristalline et se décomposent un peu au-dessus de 200° sans point de fusion net.

M. F. J. P. van Calker a encore cette fois eu l'obligeance d'examiner les cristaux du point de vue cristallographique. Voici ce qu'il me communique:

1. Oxalène-dianilidoxime obtenue de la dithio-oxanilide. Des plaques très petites, incolores, transparentes et minces, de contour quadratique, combinées en groupes dans la plupart des cas.

Type cristallin: tétragonal.

Formes observées: 0 P { 001 }. ∞ P (110).

Réfraction double: positive.

2. Oxalène-dianilidoxime, obtenue du dibrome-glyoximperoxyde. Quant au système cristallographique, à la forme et au caractère de la réfraction double, les plaques quadratiques très peu jaunâtres sont tout à fait identiques avec celles décrites sub 1.

3. Dérivé acétylé de la combinaison $C_{14}H_{14}Az_4O_2$, obtenu par l'action de l'aniline sur $Br_2C_2Az_2O_2$. Petites aiguilles fines et incolores, réunies dans la plupart des cas en faisceaux. Elles ressemblent, tant par leur forme prismatique, souvent fourchue aux extrémités (ce qui fait

penser à des macles) ou terminée par un pinakoide incliné, que par leur union en faisceaux, à des cristallisations microscopiques de gypse. Elles sont biréfringentes; on peut constater l'extinction droite de la lumière parallèlement à l'axe des aiguilles. Le type cristallin est encore indéterminé. Quand on dissout le corps à chaud dans de l'acide acétique, il se dépose par le refroidissement surtout en forme d'étoiles, de faisceaux et de rosettes; on obtient aussi quelques aiguilles, parfois aussi quelques plaques épaisses ou cristaux parallélopipédiques.

4. Dérivé acétylé de la combinaison $C_{14}H_{14}Az_4O_2$, obtenue par l'action de l'hydroxylamine sur $C_2S_2(Az.HC_6H_5)_2$. Quoique cette matière montre une grande analogie avec la précédente quant à son agrégation et son extinction, elle en diffère en ce qu'elle se dépose de l'acide acétique surtout en rosettes, formées par de petits prismes ou des plaques. Ces dernières semblent correspondre à celles décrites sub 3, mais elles prédominent ici. Il reste encore indécis, si elles appartiennent à la même série cristallographique que les aiguilles, ou à une autre série polymorphe de la même combinaison chimique, ou bien à une impureté. Des expériences de cristallisation comparatives dans des circonstances tout à fait identiques pourraient seules décider cette question.

Groningue, Septembre 1893.

EXTRAITS.

Contributions à la connaissance des cristaux mixtes de salmiac et de chlorure ferrique,

PAR M. J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK [1]).

Par suite des recherches de M. BAKHUIS ROOZEBOOM [2]) sur les cristaux mixtes du salmiac avec le chlorure ferrique et de M. RETGERS [3]) sur l'isomorphisme, l'auteur a exécuté des recherches plus approfondies sur la formation des cristaux mixtes par la combinaison du chlorure ammonique avec les chlorures ferrique, nickeleux, cobalteux et cadmique, particulièrement dans le but de décider, s'il peut être question ici d'une tension intérieure dans les cristaux mixtes ou d'un véritable cas d'isomorphisme.

Cristaux mixtes de salmiac et d'un des chlorures nommés.

Par l'évaporation d'une solution mélangée on obtient d'ordinaire des cristaux quadrangulaires (proprement dit des

1) Zeitschrift für physik. Chemie XI, p. 167.
2) Ce Recueil XII, p. 37.
3) Ce Recueil XI, p. 302.

hexaèdres), divisés suivant les diagonales en quatre secteurs qui, observés au-dessus du polarisateur, sont pléochroïtiques; dans chaque secteur la résorption du rayon, dont la vibration a lieu perpendiculairement à l'arête, est la plus forte.

Par l'observation entre des nicols croisés on se convainc que dans chaque secteur l'axe le plus long de l'ellipse d'élasticité est perpendiculaire à l'arête du cristal, quand il s'agit des sels contenant du Fe_2Cl_6 ou du $CdCl_2$, et qu'il y est parallèle quand les cristaux mixtes contiennent du chlorure nickeleux; ce même phénomène se montre au début dans les cristaux cobaltifères.

Pendant l'accroissement des cristaux mixtes cobaltifères ou cadmifères on observe le phénomène remarquable, que l'intensité de la double réfraction diminue peu à peu vers les contours, de sorte qu'à la fin le carré est enveloppé d'une zone isotrope; mais bientôt celle-ci s'entoure d'une nouvelle zone à double réfraction de signe contraire, et il se forme des secteurs négatifs. Si l'on ajoute de nouveau du salmiac, on voit paraître une nouvelle zone isotrope, suivie bientôt d'une autre positive, et ainsi de suite.

La manière dont se comportent les cristaux cadmifères a déjà été décrite par M. Lehman. M. van der Kolk ajoute, que les éclats des cristaux qui ont fait explosion sont des pyramides trilatérales et plus rarement des tétraèdres; on obtient en outre des fragments dont la forme est plus difficile à expliquer.

Si la solution ne contient pas trop de salmiac, un moment arrivera, où il se forme du sel double, soit avant la dessication complète, soit après disparition totale de la solution.

Quand on abandonne au repos les cristaux secs, ils se comportent d'une manière différente à mesure que la composition chimique varie. Les cristaux mixtes ferrifères, débarrassés par un lavage avec de l'alcool ou avec une solution de chlorure ammonique de la croûte adhérente de sel double qui se forme dans l'espace de quelques heures, perdent peu à peu à partir du centre leur pléochroïsme et leur double

réfraction. Les cristaux, au contraire, qui contiennent du chlorure nickeleux, cobalteux ou cadmique, tant qu'ils n'ont pas fait explosion, ne s'altèrent pas. La transformation des cristaux ferrifères s'accomplit beaucoup plus vite et même dans l'espace de quelques secondes, quand on les chauffe. Un chauffage dans l'eau-mère n'altère pas les cristaux, à moins qu'ils se dissolvent dans la liqueur.

L'auteur remarque enfin que, en dehors des hexaèdres, on observe pendant la formation des cristaux mixtes d'autres formes, p. e. des octaèdres, des macles, etc.

Cristaux mixtes de salmiac avec deux chlorures des métaux Fe, Co, Ni ou Cd.

Pour abréger, l'auteur ne mentionne que le résultat de ses expériences sur les mélanges, où entraient le fer et le nickel, ou le nickel et le cadmium.

En se basant sur le fait que les cristaux mixtes de Fe_2Cl_6 et de AzH_4Cl sont optiquement négatifs, et ceux de $NiCl_2$ et de AzH_4Cl positifs, l'auteur a recherché s'il était possible de composer une solution mélangée, produisant des cristaux isotropes. A cet effet il déposa une goutte d'une solution de chlorure ammonique sur un porte-objet, et ensuite il introduisit un grain de chlorure ferrique et de chlorure nickeleux à deux points assez éloignés de la goutte. Par l'évaporation il se produisit, à partir de l'endroit où l'on avait déposé le chlorure ferrique, une série des sels suivants: sel double, cristaux négatifs pléochroïtiques, cristaux distinctement pléochroïtiques avec couleur uniforme entre deux nicols croisés, cristaux positifs à peine pléochroïtiques, sel double.

De même l'auteur ne réussit pas à obtenir des cristaux isotropes d'une solution contenant AzH_4Cl, $NiCl_2$ et $CdCl_2$; il constata la formation de zones contenant des cristaux à signes optiques contraires, des carrés à trois secteurs

négatifs et un secteur positif etc. Un cristal mixte de salmiac et de chlorure ferrique peut s'accroître dans une solution de salmiac contenant du nickel; quand les signes optiques sont opposés, il se forme d'abord une zone isotrope.

La série de cristaux mixtes dans le voisinage du chlorure ferrique pur.

L'examen des solutions riches en chlorure ferrique et pauvres en chlorure ammonique ou de chlorure ferrique pur est entravé à un haut degré par l'hygroscopicité du sel ferrique. C'est pourquoi l'auteur se servit de la disposition suivante pour atteindre le but désiré.

On dépose une goutte de la solution hygroscopique sur un porte-objet; si elle est trop convexe, on tient une goutte d'acide chlorhydrique dans le voisinage, ce qui a pour effet que la liqueur s'étend sur la plaque. On retourne le porte-objet sur un autre dans lequel on a pratiqué une excavation, servant à recevoir une goutte d'acide sulfurique concentré. Au besoin on ferme hermétiquement la petite chambre en introduisant un peu d'huile entre les deux plaques. Alors il est facile d'observer sous le microscope la marche de la cristallisation énergique qui commence à se manifester.

En agissant de la sorte l'auteur obtint les résultats suivants.

1°. Dans des conditions qui ne sont pas précisément définissables, il vit se former d'une solution de chlorure ferrique pur des cristaux isotropes, soit des rosettes à quatre ou à six rayons, soit des formes dendritiques, analogues à celles que donne le chlorure ammonique. La formation de ces cristaux est suivie de celle de cristaux monocliniques. L'auteur tient pour probable que les cristaux isotropes sont les plus riches en eau; ils pourraient bien être la combinaison $Fe_2Cl_6 . 8 H_2O$, dont l'existence a déjà été soupçonnée par M. Bakhuis Roozeboom.

2_0. En ajoutant un peu de chlorure ammonique, on obtient par l'exsiccation des dendrites isotropes et d'un jaune pâle en forme de feuilles de fougère.

3°. Une addition réitérée de salmiac mène à la formation de sel double, et enfin à celle des carrés divisés en secteurs.

L'auteur ne réussit pas à obtenir une modification régulière de $CoCl_2$, $NiCl_2$ et $CdCl_2$; cependant il obtint un résultat positif dans une solution mélangée de Fe_2Cl_6 et $CoCl_2$; mais ici la modification régulière apparaît à la fin de l'expérience.

La conclusion que l'auteur tire de ses expériences est celle-ci, qu'elles rendent très probable un isomorphisme direct de AzH_4Cl et d'un chlorure ferrique hydraté ($Fe_2Cl_6 . 8(?)H_2O$).

A. C. O.

Les produits de sublimation de l'arsénic,

PAR M. J. W. RETGERS [1]).

L'auteur ayant établi dans un travail antérieur [2]) que le phosphore rouge possède une structure micro-cristalline, l'existence de la modification amorphe de l'arsénic lui parut également douteuse.

L'arsénic dit amorphe prend naissance lors de la sublimation de cet élément, soit dans un courant d'acide carbonique ou d'azote secs, soit en le chauffant dans un tube à essai à parois épaisses. Malgré la circonstance, que l'opacité

---

1) Z. f. Anorg. Chem. IV, p. 403—440.
2) Ce Rec. XII, p. 230.

complète de cet arsénic sublimé a empêché un examen microscopique et optique tout à fait décisif, l'auteur a réussi à obtenir plusieurs résultats intéressants.

M. R. commence par appeler l'attention sur le fait, que la sublimation de l'arsénic présente un des exemples les plus instructifs de la transformation directe d'un corps solide volatil dans l'état gazeux, tandis qu'en même temps elle est la méthode la plus nette et la plus simple pour purifier l'élément, pour le débarrasser des impuretés superficielles et pour faire paraître l'éclat blanc métallique, égal à celui de l'argent. Le métalloïde, tel qu'il se trouve dans le commerce, purifié ainsi, conserve tout à fait la forme cristalline avec les irrégularités accidentelles du cristal primitif. Il est très remarquable que pendant la sublimation des figures de corrosion prennent naissance (l'arsénic pur blanc doit être conservé dans un tube rempli d'un gaz inerte).

Ensuite l'auteur a fait une étude détaillée de la composition du miroir d'arsénic préparé, soit par échauffement direct, soit dans un courant d'hydrogène (comme dans l'appareil de Marsh), soit dans un autre gaz qui n'attaque pas l'élément, étude qui est précédée d'un abrégé historique détaillé (pag. 409—423). En chauffant l'arsénic dans un tube épais, l'on voit se former trois anneaux (abstraction faite d'une couche de As_2O_3, due à la présence de l'air). Le premier est le miroir proprement dit d'arsénic noir, considéré comme amorphe; le second est en brun et consiste en As_2O [1]), le suboxyde d'arsénic; le troisième, tout près de l'échantillon chauffé, est d'un éclat métallique blanc et distinctement cristallin.

C'est surtout le premier sublimé que l'auteur a étudié plus amplement. L'examen microscopique a conduit M. R. à admettre, que l'arsénic noir est micro-cristallin. Cette

---

1) L'auteur donne quelques arguments en faveur de la conception, qu'il s'agit ici bien réellement d'une combinaison chimique définie et non d'un mélange de As et de As_2O_3.

structure se manifeste surtout par l'apparition et la disparition soudaines de points étincelants (aufblitzen), quand on fait tourner l'objet, phénomène qui ne saurait être expliqué par la présence d'un corps amorphe. Cependant l'auteur n'a pas réussi à obtenir des cristaux nets, bien formés; il n'a observé que des formes triangulaires indistinctes. L'opinion qu'on ait affaire ici à des octaèdres est émise avec toute réserve. Avec l'arsénic sublimé dans un courant d'hydrogène sec, l'auteur a obtenu les mêmes résultats; ils ont fait naître la conviction certaine, que l'arsénic noir n'est pas amorphe, mais micro-cristallin.

Le miroir d'arsénic est tout à fait comparable à ceux de l'argent, du platine, de l'or et du cuivre, obtenus par réduction des solutions de ces métaux; tous ces miroirs sont composés de cristaux excessivement petits et aucun chimiste ne les considère comme amorphes.

La transformation du miroir de l'arsénic noir en arsénic blanc hexagonal par échauffement direct est recommandée par l'auteur comme expérience de cours.

Les communications de M. R. sur l'arsénic brun, tel qu'il prend naissance dans l'appareil de Marsh, sont dignes d'intérêt. Il a observé d'abord, que cette substance qui est plus volatile que l'arsénic noir et le suboxyde est réellement amorphe; puis il a prouvé qu'elle prend naissance exclusivement dans un courant d'hydrogène, non seulement avec l'hydrogène naissant, comme dans l'appareil de Marsh, mais tout aussi bien en chauffant l'élément pur dans le gaz sec [1]). Ce fait a fait naître l'idée, qu'on avait affaire ici à la combinaison solide d'arsénic et d'hydrogène (découverte par

---

1) Donc l'arsénic se combine directement à l'hydrogène, fait intéressant mais trop peu connu à ce qu'il semble.

L'arsénic chauffé dans un courant d'hydrogène se transforme en vapeur nébuleuse, brune de l'hydrure solide; dans l'acide carbonique l'on voit se former une vapeur grisâtre de l'élément.

Blondlot), idée en faveur de laquelle l'auteur donne plusieurs preuves. Une différence marquante entre les taches noires de l'arsénic et les taches brunes de l'hydrure existe par rapport à quelques dissolvants. L'iodure de méthylène, le xylène et la potasse caustique dissolvent le dernier corps tout en laissant intact l'arsénic noir. Donc les taches brunes de l'appareil de Marsh se composent de l'hydrure solide, pour lequel M. R. accepte provisoirement la formule AsH de Janowsky.

L'arsénic et le phosphore se comportent par conséquent d'une manière tout à fait analogue, en ce qui concerne le nombre et la nature de leurs modifications. L'arsénic blanc, hexagonal, à éclat métallique, est la forme stable; il est moins volatil et d'un poids spécifique plus élevé que l'arsénic noir (probablement régulier) qui présente la modification labile.

L. D. B.

La formule de la tropine,

PAR M. J. F. EYKMAN [1]).

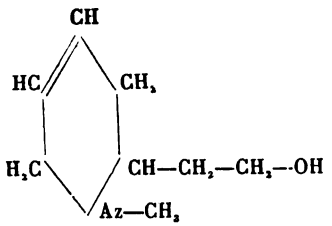
L'auteur discute encore une fois la formule de la tropine, proposée par M. MERLING, en la défendant contre M. LADENBURG; selon cet auteur elle manque de toute base réelle. La différence entre la formule de M. MERLING et celle de M. LADENBURG consiste surtout en ce que la molécule ne

---

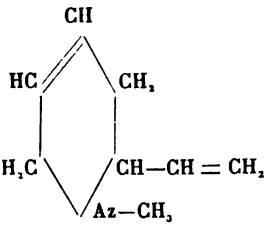
1) D. Ch. Ges. 26, p. 1400 (1893); voir D. Ch. Ges. 25, p. 3069 (1892) en Extrait, ce Recueil. T. XI, p. 309.

contient pas de liaison bicyclique d'après M. Ladenburg, tandis que celle-ci est acceptée par M. Merling.

M. Ladenburg propose les formules suivantes pour la tropine et la tropidine:

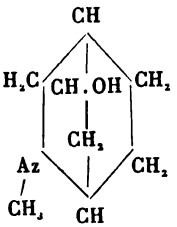


tropine

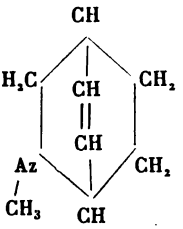


tropidine

M. Merling au contraire:



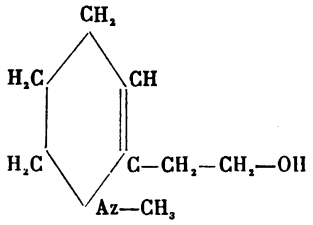
tropine



tropidine

M. Eykman fait observer, que M. Ladenburg laisse tout simplement de côté les données réfractométriques de l'auteur qui sont d'accord avec la formule de M. Merling. Dans ce mémoire M. Eykman fournit des arguments nouveaux, résultant d'une étude réfractométrique de quelques corps analogues à ceux qu'il avait déjà examinés (les substances avaient été préparées d'une part par M. Lipp, et d'autre part par M. Hesse). L'auteur donne les résultats numériques, notamment les indices de réfraction N_α, N_β et N_A pour H_α, H_β et A, et la réfraction moléculaire d'après les formules en n et en n^2, et d'après celles en A et en A^2.

Un des corps examinés est la n-méthyltétrahydro-α-oxéthylpyridine:



isomère avec la tropine. Comme ce dernier corps (quand on accepte la formule de M. Ladenburg), le premier a une liaison double de carbone. L'auteur détermina la réfraction moléculaire de celui-ci et trouva la valeur de 67.05 (à 76°). Mais pour la tropine l'auteur avait trouvé antérieurement [1]) la valeur de 64.62 (à 76°), ce qui donne une différence de 67.05 — 64.62 = 2.43.

Or dans le cas d'une liaison double de carbone dans la tropine on aurait dû trouver environ la même valeur pour les deux corps (et par conséquent pas de différence notable). Quant à la pseudo-tropine, l'auteur trouva pour ce corps presque la même valeur, soit 64.98 (à 76°), que pour la tropine.

On pourrait faire remarquer, que dans la molécule de la n-méthyltétrahydro-α-oxéthyl-pyridine (voir en haut) la liaison double de carbone se trouve près de l'azote, ce qui n'est pas le cas avec la tropine d'après la formule de M. Ladenburg. On trouve une telle liaison double de carbone près de l'azote dans la n-méthyltétrahydropicoline. L'auteur détermina la réfraction moléculaire de ce corps, et la compara à celle de la méthyl-α-pipécoline (voir les formules dans l'original). Il avait trouvé pour celle-ci auparavant en moyenne 58.68. En soustrayant de cette valeur la réfraction moléculaire de H_2, soit 2.58, on obtient 58.68 — 2.58 = 56.10. Or il trouva pour la réfraction moléculaire de la méthyltétrahydropicoline 57.95. La différence entre les valeurs calculée et trouvée, 1.85, correspond à une

1) l. c.

liaison double de carbone. L'influence de la position relative de l'azote et d'une liaison double de carbone semble donc être assez restreinte.

M. Eykman conclut, que la tropine (et la pseudotropine) ne contiennent probablement pas de liaison double de carbone.

E. M.

Sur la formule de structure des fulminates, et sur le dibromenitroacétonitrile,

PAR M. A. F. HOLLEMAN [1]).

Partie théorique.

Dans un mémoire antérieur (voir ce Recueil X, p. 211) l'auteur donnait plusieurs arguments en faveur de la formule:

$$Hg < \begin{array}{l} C : Az . O \\ | \qquad\quad | \\ C : Az . O \end{array}$$

pour le fulminate de mercure. C'était surtout l'analogie des propriétés de ce corps et de celles des dinitrosacyles (glyoximhyperoxydes) contenant le groupe:

$$\begin{array}{l} C : Az - O \\ | \qquad\quad | \\ C : Az - O \end{array}$$

qui menait à cette conclusion. Mais la formation du fulminate offre aussi de l'analogie avec celle des dinitrosacyles, en acceptant cette formule; on pourrait admettre, que le fulminate se forme par l'action de l'acide azotique sur

---

1) D. Ch. Ges. 26, p. 1403 (1893).

l'aldéhyde $H.CO.CH_3$, comme les dinitrosacyles se forment par l'action de cet acide sur des corps de la formule $R.CO.CH_3$.

M. Scholl au contraire se déclare pour la formule:

$$\begin{array}{l} C:AzO \\ \| \qquad >Hg \\ C:AzO \end{array}$$

de M. Steiner. D'après l'auteur, les réactions du fulminate se laissent expliquer généralement par ces deux formules; la formation du fulminate cependant, et la manière dont ce composé se comporte vis à vis de l'acide azotique, ne sont pas en harmonie avec la formule de Steiner. Le fait, observé par M. Scholl, que le fulminate se dissout dans cet acide, et s'en sépare en ajoutant de l'eau, paraît à M. Holleman un argument en faveur de sa formule de structure. Il passe successivement en revue les divers produits de décomposition du fulminate (l'hydroxylamine; l'acide formique; un corps peu stable de la formule $C_2H_2Az_2O_2 . 2\,HCl$ d'après Scholl; le chlorure de cyanogène; l'acide i-cyanique, et surtout le dibromenitroacétonitrile). Il ne préfère pas du reste sa formule à celle de Steiner; pour le moment elles lui semblent se contrebalancer assez bien.

Partie expérimentale.

Les recherches de M. Holleman sur le dibromenitroacétonitrile (voir plus haut) lui font assigner à ce corps la formule:

$$\begin{array}{l} Br.C:Az.O \\ \quad | \qquad\quad | ; \\ Br.C:Az.O \end{array}$$

c'est le glyoximeperoxyde dibromé. Il se forme en substituant dans le fulminate (voir la formule de l'auteur) le mercure par le brome.

L'auteur a fait une étude de ce corps. Il en a déterminé le poids moléculaire par la méthode cryoscopique (ce que

M. Scholl venait de faire déjà), et il a étudié l'action de l'aniline. Le glyoximeperoxyde dibromé donne avec ce corps une combinaison cristalline de la formule:

$$C_{14}H_{14}Az_4O_2$$

(le poids moléculaire fut déterminé de même par la méthode Raoult). Dans cette combinaison deux atomes d'hydrogène peuvent être substitués par de l'acétyle ou du benzoyle. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, le dit composé ($C_{14}H_{14}Az_4O_2$) donne de l'oxanilide et de l'hydroxylamine. L'auteur en conclut, que c'est la dioxime de l'oxanilide:

$$\begin{array}{c} C_6H_5AzH\,.\,C:AzOH \\ | \\ C_6H_5AzH\,.\,C:AzOH \end{array}.$$

Ces recherches seront poursuivies.

E. M.

Sur les deux pentacétates de la glucose,

PAR M. A. P. N. FRANCHIMONT [1]).

L'auteur rappelle d'abord que déjà en 1879, en communiquant à l'Académie le résultat de l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur la glucose, il avait émis des doutes concernant la conception de la glucose comme une aldéhyde, puisque l'acétate obtenu n'avait aucune des propriétés des aldéhydes. Ses doutes se basaient en outre et surtout sur les recherches de Colley en 1870, con-

---

1) Académie royale des Sciences à Amsterdam. Séance du 24 Juin 1893 Procès verbal.

cernant le chloracétate de glucose qui n'était non plus une aldéhyde. Ce dernier savant avait énoncé l'idée, que la glucose pourrait bien être un oxyde analogue à l'oxyde d'éthylène.

La fonction aldéhydique de la glucose, indiquée par M. Berthelot en 1862, puis défendue en 1869 et 1871 par M. Fittig, ne pouvait rendre compte des faits que dans le cas où ces dérivés auraient été des alcools, ce qu'ils ne sont pas, ou lorsqu'ils n'auraient pas été des dérivés de la glucose elle même, mais d'un anhydride de la glucose.

Or il était connu que les aldéhydes peuvent former des combinaisons par addition avec les alcools, et la glucose étant cinq fois alcool et une fois aldéhyde, il est facile de comprendre que, non seulement par une action entre deux molécules, mais aussi par une action intramoléculaire, il pourrait se former un certain nombre d'isomères tous dépourvus des caractères aldéhydiques.

De plus on connaissait plusieurs substances qui, en les traitant avec un certain agent chimique, se comportent comme si elles avaient une structure bien définie, tandis que sous l'influence d'autres réactifs elles en révèlent une tout autre — phénomène auquel on a donné plus tard le nom de tautomérie — et il semblait que la glucose, quoique se comportant dans plusieurs cas comme une aldéhyde, pouvait cependant dans d'autres, p. e. en la traitant avec des anhydrides d'acides, se montrer comme un oxyde; néanmoins la déshydratation n'est pas exclue.

L'auteur rappelle ensuite ses recherches de l'année dernière [1]), par lesquelles l'existence des deux pentacétates de la glucose était mise hors doute. Tous les deux sont des corps bien cristallisés, différant non seulement par leurs points de fusion et leur solubilité dans plusieurs dissolvants, mais aussi par leur pouvoir rotatoire. Cette dernière diffé-

---

1) Publiées dans ce Recueil T. XI, p. 106.

rence est tellement grande, que l'auteur avait d'abord cru qu'un des isomères, celui avec le plus haut point de fusion, était inactif. Ce ne fut que par l'emploi de très fortes solutions et de couches très épaisses, qu'on pût observer et déterminer son pouvoir rotatoire faible; l'autre au contraire a un pouvoir rotatoire très fort; tous les deux sont dextrogyres.

L'auteur discuta alors la structure des deux pentacétates. Avec la formule aldéhydique de la glucose, en admettant une déshydratation, on peut formuler quinze pentacétates, présentant l'isomérie de structure, et, si l'on fait entrer en ligne de compte les stéréoisomères, ce nombre devient encore plus grand. La question se simplifie beaucoup en admettant l'action d'un des groupes hydroxyle sur la fonction aldéhydique de la même molécule ou la tautomérie; on les regarde alors comme des dérivés d'un alcool oxyde; dans ce cas on ne trouve que cinq isomères de structure, et si l'on admet en outre que c'est l'hydroxyle du second atome de carbone qui participe à cette action (celui du groupe carbonyle étant pris pour le premier), ce que l'auteur croit le plus probable, on ne peut avoir qu'un pentacétate, et dans ce cas les deux qui sont connus seraient des stéréoisomères.

La possibilité que la glucose serait un oxyde, indiquée par Colley en 1870 et défendue plus tard par M. Tollens, fut relevée encore par M. Skraup qui lui aussi tâcha, mais en vain, de trouver des propriétés aldéhydiques dans un pentabenzoate préparé par lui; il en déduisit que la glucose aurait la structure d'un oxyde. Il trouva encore deux phénylhydrazones isomères qui fournissent la même osazone et il croit avoir fourni par cela la preuve pour l'existence de deux modifications de la glucose dont l'une serait un oxyde α.

Si de la même façon l'on voulait envisager les deux pentacétates comme des dérivés de deux modifications de la glucose, l'un d'eux, puisque dans tous les deux le caractère aldéhydique fait défaut, ne serait pas un dérivé de la glu-

cose elle-même, mais d'un anhydride, et l'on pourrait en formuler encore dix. Si, au contraire, l'on admet que les deux pentacétates sont des dérivés d'une même forme de la glucose, à savoir de l'oxyde 1, 2 qui possède cinq atomes de carbone asymétriques (la formule aldéhydique n'en ayant que quatre), on voit immédiatement qu'ils peuvent être des stéréoisomères du premier atome de carbone.

Il est donc de rigueur de démontrer en premier lieu si l'on a affaire à des isomères de structure ou à des stéréoisomères. C'est ce dont s'occupe l'auteur de commun avec M. Lobry de Bruyn [1]). On n'a pas encore trouvé de preuves décisives que les pentacétates soient des oxydes, et il ne faut pas s'en étonner. Si ce sont des oxydes, ils ne sont pourtant pas entièrement comparables aux oxydes connus tels que l'oxyde d'éthylène, et il faut s'attendre à des différences dont quelques-unes ont déjà été observées. De même ils ne sont pas comparables aux lactones (olides).

Jusqu'ici les deux pentacétates se comportent chimiquement comme identiques, de sorte qu'on n'a aucune raison pour croire à une isomérie de structure.

La décomposition par l'ammoniaque donne les mêmes produits, à savoir l'acétamide et une glucosamine, isomère avec la glucosamine et l'isoglucosamine déjà connues, identique à celle que la glucose elle-même fournit dans les mêmes circonstances; ce qui exclut encore une isomérie de structure.

L'acétate avec le plus haut point de fusion se transforme dans l'autre par un chauffage avec du chlorure de zinc, en présence d'un dissolvant aussi bien que sans liquide. Un chauffage seul sans chlorure de zinc ne produit pas cette transformation. Ce fait est d'accord avec la supposition de la stéréoisomérie des deux acétates.

Le plus simple pour le moment est donc de les envisa-

---

1) Le résultat de ces recherches sera publié sous peu in extenso dans ce Recueil.

ger comme des dérivés d'une même forme de la glucose, celle d'oxyde 1, 2. Jusqu'ici on ne connaît qu'un exemple d'une telle isomérie pour les oxydes, à savoir l'oxyde de propylène, dont M. Lebel a préparé la forme active.

Les idées prises pour guide dans ces considérations peuvent être appliquées aux autres o l a l s 1, 2, et semblent pouvoir jeter quelque jour sur leur conduite parfois étrange.

A. P. N. F.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles,

PAR M. J. MIJERS.

Le degré d'affinité des bases minérales n'a été déterminé que pour les bases plus ou moins solubles. On s'est servi à cet effet de deux méthodes, celle de la détermination de la conductibilité électrique, et celle de la détermination de la vitesse de saponification des éthers composés.

Ces deux méthodes n'étant pas praticables pour les bases insolubles, on ne connaît pas, jusqu'à présent, le degré d'affinité de celles-ci. C'est pourquoi je me suis proposé d'entreprendre cette détermination pour quelques bases, en faisant réagir la base insoluble Ag_2O sur leurs azotates. C'est donc dans la voie d'idées purement chimiques, que j'ai cherché la solution de cette question. La base Ag_2O peut chasser une autre de son sel, et on détermine alors la vitesse de la réaction; c'est cette vitesse qui est la mesure inverse du degré d'affinité des bases examinées. Au cas où

l'oxyde d'argent ne remplace pas totalement l'autre dans son sel, la réaction tend à un état d'équilibre et l'étude de cet état, dans les divers cas, nous donnera le degré d'affinité des bases examinées.

L'emploi de l'oxyde d'argent, comme base remplaçante, offre deux avantages. D'abord le dosage de la partie décomposée est très facile, et puis cet oxyde réagit, même sur les sels des bases faibles, de telle manière, qu'il est toujours très facile de déterminer la vitesse de la réaction.

L'action de l'oxyde d'argent sur les divers sels a été l'objet d'une étude publiée par H. Rose, il y a environ trente-six ans[1]). Il a fait réagir cet oxyde sur les sulfates, azotates et chlorures des bases suivantes: KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$.

Il ne mentionna pas la concentration des solutions employées et il ne détermina pas la décomposition qui eut lieu, mais il l'évalua, la réaction faite, par le précipité de chlorure d'argent qu'il obtint par l'addition d'acide hydrochlorique Le but principal de ses recherches semble avoir été de trouver les combinaisons des oxydes précipités avec l'oxyde d'argent. Il a pourtant reconnu que l'oxyde d'argent peut totalement remplacer dans leurs sels les oxydes de zinc et de cuivre, et non les oxydes de plomb et de cadmium. Cette étude de Rose est la seule que j'aie pu trouver sur ce sujet dans la littérature que j'avais à ma disposition. Il y a pourtant encore un travail de M. A. Kormilitzin[2]), traitant la réaction de l'oxyde d'argent sur l'azotate de magnésium. Je n'ai eu connaissance de ce travail que par l'analyse qui se trouve dans la Zeitschrift für Physik. Chemie. Le savant nommé a trouvé que pour une solution dite normale la partie décomposée était après un jour 0.41 %; après deux jours 0.47 %; après une quinzaine 0.67 %, et que dans

---

1) Poggend. Ann. CI p. 214, 321 et 497.

2) Journal Russ. Gesellsch. I, p. 488.

les solutions étendues l'action était un peu plus rapide. Mais l'état d'équilibre ne s'établit pas, même après une quinzaine. L'extrait ne dit rien de la température à laquelle les expériences furent faites.

J'ai d'abord étudié l'action de l'oxyde d'argent sur des solutions $^1/_{10}$ normales des azotates de zinc, de cuivre, de plomb et de cadmium. Il était bien inutile, d'après les résultats obtenus par H. Rose, d'étendre les recherches sur les sels de fer, de nickel et de cobalt, puisque ceux-là réduisent l'oxyde d'argent à l'état de métal, ou d'oxydule d'argent Ag_4O.

La température à laquelle j'expérimentai était 100° C., c'est à dire la température d'ébullition de ces solutions. D'après les recherches de Legrand [1]), la température d'ébullition augmente environ d'un degré Celsius pour un poids moléculaire en grammes de chaque sel dissous dans un litre d'eau. Alors la température d'ébullition d'une solution dix fois plus étendue n'excédera celle de l'eau pure, c'est à dire 100° C., que de quelques dixièmes d'un degré. Je préférais dans ces recherches cette manière d'obtenir une température constante d'environ 100° C., à l'emploi d'un thermostat d'après Ostwald, parce que le travail incommode de l'agitation continue du liquide est rendu superflu par l'ébullition.

Le flacon dans lequel la solution du sel à examiner était portée et maintenue en ébullition était muni d'un réfrigérant à reflux. Ce flacon était d'ailleurs muni d'un tube, par lequel on pouvait faire écouler une partie du liquide en soufflant dans le réfrigérant. Une boule de verre très mince était fixée à l'extrémité du tube qui plongeait dans le flacon. Dans cette boule se trouvait l'oxyde d'argent en quantité suffisante, et on la cassa quand la solution se mit à bouillir. Après quelques minutes l'oxyde d'argent se

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. 53, cité d'après le Cours de Phys. de Wüllner.

trouvait partout dans le liquide, et on put commencer par faire écouler une partie de la solution. On la recueillit sur un filtre sec, et puis dans un tube d'essai.

Les solutions des sels de zinc, de cuivre et de cadmium furent obtenues de la manière suivante. D'abord je préparai les azotates purs, soit en partant des métaux, soit en purifiant par recristallisation le sel pur fourni par la maison E. Merck.

Le sel pur, ainsi obtenu, fut dissous et la solution précipitée par du carbonate ou par de l'hydroxyde de soude pur, préparé du métal. Le précipité fut lavé, essoré à la trompe et ensuite séché. J'ajoutai une quantité insuffisante d'une solution d'acide azotique $^1/_{10}$ normale à ce carbonate ou à cet oxyde. Dans le cas d'un carbonate, le liquide avec le carbonate en excès furent portés à l'ébullition, tandis que la fiole était munie d'un réfrigérant à reflux. Il fallait faire bouillir le liquide pour chasser l'acide carbonique. Après refroidissement la liqueur fut filtrée.

La préparation de l'oxyde d'argent fut effectuée de la manière suivante. De l'azotate d'argent pur fut précipité par de l'hydroxyde de soude, préparé du métal. Le précipité fut recueilli sur un filtre, placé dans un entonnoir muni d'un couvercle à deux tubulures. Un courant d'air exempt de CO_2 fut dirigé par l'entonnoir durant le lavage de l'oxyde. La réaction sur le papier tournesol ne put servir à juger si le lavage était suffisant, car l'oxyde d'argent est assez soluble pour faire virer lui même le tournesol. Je fus donc obligé d'évaporer l'eau de lavage, pour voir si elle contenait encore des traces de soude caustique. L'oxyde lavé fut séché ensuite dans le même entonnoir, celui-ci placé à cet effet dans un entonnoir de cuivre à l'eau chaude, tandis qu'un courant d'air bien sec fut dirigé par l'entonnoir. La dessiccation se fait bien rapidement de cette manière. L'oxyde doit être mis à l'abri de l'acide carbonique de l'air. J'ai déjà dit que la partie écoulée du flacon fut recueillie dans un tube d'essai, et celui-ci placé dans de l'eau froide. Après

refroidissement on prit 5 ou quelquefois 10 centimètres cubes du liquide pour doser la quantité d'argent par la méthode VOLHARDT.

Voici les chiffres donnant les résultats de la décomposition de $Cu(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal par l'oxyde d'argent.

La première colonne donne le temps écoulé depuis l'addition de l'oxyde d'argent; la seconde, le nombre des centimètres cubes de $CAzSAzH_4$, pris par 5 centimètres cubes du liquide filtré; la troisième, combien de parties sur cent du sel examiné, ont été décomposées; la quatrième, la constante de la réaction. (Voir OSTWALD, Lehrbuch der Allgem. Chemie II, pag. 638, 1e édition.)

t (en minutes).	Titre du $CAzSAzH_4$ 4.4 c.M³. = 5 c.M³. $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	$K_{(t=2)}$.
1	2.7	61.36	
2	3.5	79.09	
3	3.75	85.22	0.141
5	4.05	92.04	136
7	4.2	95.45	130
12	4.35	98.86	125
17	4.4	100.—	0.133 moyenne

Le tableau suivant contient les mêmes données pour $Zn(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal.

t.	Titre du $CAzSAzH_4$ 5.8 c.M³. = 5 c.M³. $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	$K_{(t=2)}$.
1	3.1	53.44	—
2	3.7	63.8	0.109
3	4.2	72.4	113
4	4.6	79.3	117
7	5.2	89.65	107
12	5.65	97.4	104
15	5.8	100.—	0.110 moyenne

Le tableau pour $Pb(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ norm. contient les chiffres suivants.

t(en minutes).	Titre du $CAzSAzH_4$ 5.7 c.M³. = 5 c.M³. $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	K(t_1 = 2)	(t_1 = 4)	(t_1 = 15 .
2	3.2	56.14	—	—	
4	3.35	58.79	0.01344	—	
6	3.45	66.52	1144	0.00925	
9	3.6	63.15	1082	957	
12	3.7	64.91	969	856	
15	3.8	66.66	917	820	
31	3.9	68.42	492	455	0.00147
46	4.1	71.93	440	400	241
61	4.3	75.43	427	400	301
76	4.5	78.95	431	384	327
91	4.85	85.05	526	488	427

On voit qu'après une heure et demie la décomposition n'est pas totale. La chose la plus remarquable qu'on observe dans cette réaction, c'est la présence d'un azotate basique de plomb. Les portions écoulées du flacon, après douze ou quinze minutes, déposent bientôt après refroidissement une quantité considérable de cristaux, dont j'ai fait l'analyse; ils ne contiennent que du plomb et de l'acide azotique. 0.5342 gr. ont donné 0.4277 gr. d'oxyde de plomb. La formule $O\left\{\begin{matrix}PbAzO_3\\PbAzO_3\end{matrix}\right.$ exige 0.43 gr.

Le liquide, dans lequel les cristaux s'étaient déposés, avait une réaction alcaline faible. Quand on opère sur des solutions plus faibles ou plus fortes, la formation de ces cristaux se fait attendre plus longtemps, ou ils ne se déposent point du tout. Alors la solution a une réaction alcaline bien visible. Or, comme on sait, la solution de l'azotate de plomb normal possède une réaction acide. H. Rose [1]) n'a pas observé cette réaction alcaline. Car il dit: „Es bildet sich bei diesen Versuchen kein basisches Bleioxydsalz."

Quand deux tiers de l'azotate de plomb sont décomposés et changés en azotate d'argent, la solution contient très peu d'azotate de plomb normal. C'est alors à peu près un mélange d'azotate d'argent et d'azotate de plomb basique. Or, l'oxyde

1) l. c. pag. 506.

d'argent ne réagit plus dès ce moment sur le sel normal comme au commencement de l'opération, mais sur le sel basique. De là, cette valeur différente pour la constante K qu'on voit paraître. On pouvait prévoir une valeur plus petite. Car la décomposition aura lieu plus rapidement dans le cas du sel normal que du sel basique. Quand on calcule la constante K en prenant $t_1 = 15$, c'est à dire après la disparition du sel normal, la valeur va cependant en augmentant. Cela est peut-être dû à l'influence de la grande concentration au commencement. La solution est en ce moment presque saturée du sel basique, malgré la haute température.

Le tableau suivant donne les chiffres pour le $Cd(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal.

t.	Titre de $CAzSAzH_4$ 4.45 c.M.^{3} = 5 c.M.^{3} $^1/_{10}$ norm.	Sel décomposé pour 100 parties.	K.
1	0.775	17.4	—
2	1.75	39.32	—
3	2.05	46.07	0.0255
5	2.2	49.44	264
8	2.55	57.3	254
13	2.75	61.8	182
20	2.85	64.04	126
30	3.00	67.4	97
45	3.2	71.9	78
60	3.3	74.15	64
90	3.35	75.78	44
195	3.7	83.12	28
306	3.8	85.4	20

La solution de l'azotate de cadmium normal a une réaction acide, celle qu'on fait écouler du flacon après quelques minutes est neutre, et après un quart d'heure la réaction est décidément alcaline. Bien qu'on n'aperçoive point de cristaux d'un sel basique, la diminution de la constante K et la réaction alcaline nous apprennent que la formation de ce dernier a eu lieu. Cette constante a pour le sel normal à peu près la valeur 0.026; pour le sel normal de plomb il a la valeur 0.014; pour l'azotate de zinc la valeur 0.11; pour l'azotate de cuivre la valeur 0.1337. D'après ces chiffres l'ordre de l'affinité de ces bases est la suivante, en

commençant par la plus faible: $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Pb(OH)_2$.

Comme je l'ai déjà remarqué, les sels des protoxydes de fer, de nickel, de cobalt, de manganèse et de chrome étaient, par leur nature réductrice, exclus d'une détermination du degré de leur affinité par l'oxyde d'argent. Les sels des oxydes de ces métaux et de l'aluminium sont décomposés trop rapidement par l'oxyde d'argent, pour qu'on puisse exécuter une telle détermination par cette voie. Il faut prendre pour cela une base plus faible, et je me réserve cet examen.

Après ces quatre sels de métaux lourds j'ai appliqué la décomposition par le Ag_2O sur l'azotate de magnésium. Il était à prévoir que cette décomposition serait très lente; mon but était de vérifier l'observation de Kormilitzin, qu'on n'atteint pas d'équilibre. Je préparai des solutions de l'azotate de magnésium de différentes concentrations, savoir un poids moléculaire en grammes sur 5 litres, sur 20 L. ($^1/_{10}$), sur 80 L. et sur 200 L. ($^1/_{100}$). La réaction fut étudiée à 57° C., à 100° C. et à 130° C. Pour la première température je me servis d'un thermostat d'après Ostwald, et le flacon qui y était placé était muni, comme celui qui avait servi aux recherches sus-dites, d'un réfrigérant à reflux et d'un tube d'écoulement. En soufflant des bulles d'air par ce tube je maintins l'oxyde d'argent en mouvement continuel dans la solution. Il n'y a pas de perte d'eau notable, quand on opère de cette manière que l'air, en sortant du réfrigérant, a la même température qu'en entrant dans le flacon.

On ne parvient pas à un état d'équilibre, quand la température de l'opération est de 57° C. Dans le cours de ces recherches, je réussis à trouver l'explication de ce fait, et c'est pour cette raison que je n'ai pas cru nécessaire de prolonger mes expériences aussi longtemps que le savant russe, déjà nommé.

Je ne donnerai ici que les chiffres obtenus aux tempéra-

tures de 57° C. et de 100° C. Les expériences faites à la température de 130° C., c'est à dire dans des tubes scellés, chauffés à cette température, n'ont point donné de résultats exacts quant à la quantité décomposée. L'influence du verre est trop grande à cette température. Pourtant ces expériences ont produit des résultats remarquables à un autre point de vue.

Les chiffres donnés ci-dissous contiennent dans la première colonne le volume d'eau dans lequel est dissous le poids moléculaire de $Mg(AzO_3)_2$ en grammes. La seconde et la troisième colonne ont rapport aux expériences exécutées à 57° C., la seconde contient le temps de chauffage en heures, la troisième combien de parties pour cent de l'azotate ont été décomposées. La quatrième et la cinquième contiennent les données pour les expériences à 100° C.

	57°.		100° C.	
Volume.	t en heures.	$AgAzO_3$ trouvé pour 100 parties.	t en heures.	$AgAzO_3$ trouvé pour 100 parties.
5	42	1	42	9.87
	72	1.09	72	10
	120	1.15	120	12.27
20	36	2.6	68	20.6
	72	4	90	26.3
80	72	10	20	35.2
	96	13.6	97	66.66
			139	66.66
200	72	14	90	77.2
	96	21	114	77.2

Dans les expériences à 57° C., avec la solution volume 5, des cristaux microscopiques restèrent aux parois des vases dans lesquels le liquide écoulé fut recueilli. Ils avaient la forme d'aiguilles, rayonnant d'un centre et leur couleur était jaune-clair. Les parois du flacon étaient aussi ornées de ces cristaux après le refroidissement. Pourtant la quantité de ces cristaux était trop petite, pour qu'on pût en rassembler assez pour une analyse exacte. Les différents vases ayant de ces cristaux furent soigneusement lavés avec de l'eau

distillée, jusqu'à ce que celle-ci ne montrât plus de réaction avec le NaCl, non plus quand l'eau de lavage avait été concentrée par évaporation. Alors les vases furent rincés avec de l'acide sulfurique dilué qui fit disparaître les cristaux.

Il était facile de démontrer la présence d'argent et de magnésium dans les solutions ainsi obtenues, et l'absence de l'acide azotique. Ces cristaux se présentent dans les expériences à 100° C. en plus faible quantité, et dans les solutions plus diluées ils manquent totalement.

La présence de ces cristaux nous explique, pourquoi la réaction entre Ag_2O et $Mg(AzO_3)_2$ ne conduit pas à un état d'équilibre. Celui-ci doit s'établir, quand l'action de l'oxyde de magnésium sur l'azotate d'argent est contre-balancée par celle de l'oxyde d'argent sur l'azotate de magnésium.

Mais l'oxyde de magnésium, se combinant avec l'oxyde d'argent pour former une combinaison nouvelle, ne peut faire deux travaux à la fois. Or l'oxyde d'argent en excès continuera la décomposition du sel de magnésium.

Les expériences dans les tubes scellés à la lampe et chauffés à 130° C. furent remarquables, parce qu'elles donnèrent des cristaux microscopiques assez grands pour y reconnaître la couleur rubis ou hyacinthe et la forme cristallographique. Ils furent obtenus en assez grande quantité pour en faire une analyse. La solution $^4/_{10}$ normale ne donna point de cristaux, celle $^1/_{10}$ norm. une petite quantité, mêlée de cristaux d'une autre forme; la solution $^1/_{40}$ norm. donna la plus grande quantité et celle $^1/_{100}$ norm. très peu de ces cristaux. Je croyais qu'ils appartenaient au système orthorhombique. M. le Professeur Molengraaf d'Amsterdam a eu la bienveillance de me faire savoir qu'il partageait mon opinion. Ils ont une longueur de 0.1 jusqu'à 0.15 m.M. A mon regret on ne peut les séparer tout à fait par lavage de l'oxyde d'argent qui les accompagne, et qui provient de l'excès qui est donné dans les tubes. J'avais pourtant obtenu par les lavages réitérés 0.073 gr. de ces cristaux, presque exempts d'oxyde d'argent entremêlé. Le dosage de l'ar-

gent donna 0.0587 gr. Le calcul pour $Mg(OAg)_2$ exige 0.058 gr. Comme ils ne contiennent que de l'argent et du magnésium, et point d'acide azotique, je leur ai donné la formule $Mg(OAg)_2$.

J'ai montré au premier congrès pour le progrès des sciences médicales et physiques à Amsterdam [1]), que l'oxyde de sodium se combine avec plusieurs oxydes en proportion des poids moléculaires, p. e. avec Ag_2O, Cu_2O_2, HgO etc. Cette combinaison développe tant de chaleur, que la matière en est chauffée à l'incandescence. Ces combinaisons sont donc analogues à celles que j'ai obtenues dans les expériences à 130° C. avec le $Mg(AzO_3)_2$ $^1/_{40}$ normal.

L'apparition de ces cristaux m'a donné l'idée de déterminer la solubilité de l'oxyde d'argent à 130° C. Je la connaissais déjà à 57° C. et à 100° C., ayant trouvé à la première température 0.124 gr. par litre, et 0.181 gr. par litre à la seconde. L'eau chauffée à 130° C. avec du Ag_2O montrait une forte réaction alcaline et, saturée par de l'acide azotique dilué, elle resta limpide après l'addition d'une goutte d'acide hydrochlorique dilué. Inutile de dire que l'alcali du verre entrave ici la solution de l'oxyde d'argent.

Pourtant les deux oxydes qui se sont combinés doivent avoir été en solution, lorsqu'ils formèrent les cristaux à couleur hyacinthe.

L'oxyde d'argent ne peut donc servir selon les résultats obtenus pour désigner à l'oxyde de magnésium sa place parmi les bases. Je me réserve de faire cette détermination avec le secours d'une autre base.

Ici se posait la question de savoir, si l'oxyde d'argent était en état de déterminer le degré d'affinité des oxydes de baryum, de calcium et de strontium. La réaction n'a pas lieu si lentement, qu'il faille désespérer de parvenir au but proposé en étudiant l'état d'équilibre auquel la réaction

---

1) Handelingen v. h. 1ste Nederl. Nat. en Geneesk. Congres, p. 123.

aboutira. Car après deux heures d'ébullition d'une solution de $Ca(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normale $16^1/_4$ pour 100 était décomposé. L'azotate de baryum est décomposé plus lentement; après six heures d'ébullition d'une solution de $Ba(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normale, 8.6 pour 100 était décomposé. Chose singulière, la réaction sur le papier tournesol n'était pas changée. On pourrait pourtant s'attendre à une réaction alcaline, les hydroxydes de baryum et de calcium étant solubles. H. Rose a déjà observé que cette réaction alcaline fait défaut après la décomposition partielle de ces sels par l'oxyde d'argent, et il en a cherché la cause dans la formation supposée de sels basiques d'argent (?) et de calcium.

Je fus amené à l'opinion que la chaux et la baryte se combinent à l'oxyde d'argent, bien que le liquide écoulé ne déposât point de cristaux après le refroidissement. Ce cours d'idées m'a engagé à chauffer les azotates de calcium et de baryum en tubes scellés à 130° C. J'opérais cette fois sur des solutions de deux concentrations différentes, savoir $^1/_{10}$ et $^1/_{40}$ normales. Après vingt-quatre heures de chauffage le tube contenant le $Ba(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normal fit explosion. Dans les tubes contenant la solution $^1/_{40}$ normale des cristaux s'étaient formés de la même forme et de la même couleur que ceux de $Mg(OAg)_2$.

Les cristaux contenant du baryum sont plus petits que ceux contenant du calcium. La solution de $Ca(AzO_3)_2$ $^1/_{10}$ normale avait donné des cristaux de toute autre nature, à savoir des aiguilles incolores, mêlées de rhomboèdres.

Par le résultat obtenu je crois avoir le droit d'établir que la combinaison de ces deux bases avec l'oxyde d'argent a aussi lieu à une température plus basse, que pour cette cause la réaction alcaline fait défaut et que la décomposition n'aboutira pas à un état d'équilibre. Pourtant je crois pouvoir conclure que la baryte est une base plus forte que la chaux, bien que leur place exacte ne puisse leur être indiquée que par une autre recherche. C'est ce que je me propose de faire bientôt, pour en donner le résultat ici même.

J'ai déjà décomposé l'azotate d'argent par l'oxyde de magnésium à la température ordinaire; voici les résultats de cette expérience. Les colonnes présentent les mêmes rubriques que dans les tableaux antérieurs.

(en minutes).	Titre $CAzSAzH_4$ 5.7 c.M³. = 5 c.M³. $^1/_{10}$ norm.	Sel non décomposé pour 100 parties.	$Kt_1 = 6.$	$Kt_1 = 0.$
$1^1/_2$	3.1	54.38	—	0.1763
6	0.7	12.26	—	1518
8	0.6	10.52	—	1222
12	0.4	7.00	0.0334	1049
15	0.3	5.26	404	852
20	0.2	3.5	388	727
36	0.05	0.88	382	585
		Moyenne	0.0377	

Le flacon fut agité durant toute la durée de la réaction, sauf le temps pendant lequel on faisait écouler une partie du liquide pour le dosage.

La théorie de la dissociation électrolytique, ainsi qu'elle est enseignée par ses auteurs, contient la thèse que ce sont seulement les ions qui prennent part à la réaction dans les solutions. La vitesse de la réaction ne dépendrait donc que du degré de dissociation électrolytique, et celui-ci est mesuré, comme on le sait, par la conductibilité électrique des solutions.

La réaction observée dans les expériences que je viens de décrire, et dans lesquelles chaque fois les ions AzO_3, un ion métallique (et peut-être un ion $MAzO_3$) réagissaient sur la matière insoluble Ag_2O, revient donc à la différence entre l'ionification du métal de l'oxyde d'argent et celle du métal de la base qui sera chassée de son sel. De même qu'au partage d'une base entre deux acides, le métal de cette base attire dans la solution plus d'ions de l'acide fort que de l'acide faible, l'acide ferait entrer ici en solution plus d'ions du métal de la base qui possède la plus grande force ionificatrice. C'est de cette manière qu'on peut expliquer le fait remarquable, que l'acide azotique bouillant,

ajouté à un mélange d'oxyde d'argent et d'oxyde de cuivre, ne dissout rien du dernier.

Voilà la question qui se présente: comment trouver la relation des forces ionificatrices des métaux des différentes bases? Les chiffres, donnant le degré de la dissociation électrolytique, peuvent-ils être regardés comme la mesure de cette force? On dirait que oui. De même qu'on a mesuré la force ionificatrice des métaux des différentes bases solubles par le degré de leur dissociation électrolytique, c'est à dire par la quantité des ions M et OH présents à une température et à une concentration données, il faudrait qu'on pût mesurer la force ionificatrice des métaux donnant des bases solubles ou insolubles par le degré de dissociation électrolytique d'un de leur sels, par exemple de l'azotate, dans les mêmes conditions. Il n'y a jusqu'ici assurément aucune raison pour supposer que les les ions OH soient plus propres à cet effet que les ions AzO_3.

Nous ignorons la conductibilité électrique et par conséquent le degré de dissociation électrolytique des bases insolubles. En me basant sur les considérations que je viens de donner je crois qu'il doit y avoir proportion entre les degrés de dissociation de l'azotate et de la base des différents métaux.

Le degré d'affinité des bases qui résulte de mes recherches, et celui qu'on dérive du degré de dissociation électrolytique des azotates en solution $^1/_{10}$ normale est bien différent. Prenons p. e. $Ba(AzO_3)_2$, $Mg(AzO_3)_2$ et $Ca(AzO_3)_2$. La dissociation de ces sels est respectivement 67.7 %, 66.8 %, 66.4 %, c'est à dire à peu près de la même grandeur pour les trois sels. Au contraire ils sont placés à une grande distance l'un de l'autre quant à la réaction avec l'oxyde d'argent. Il y a plus. L'azotate d'argent est plus dissocié que les trois sels nommés dans les mêmes conditions, savoir 71.33 %, et pourtant la décomposition de l'azotate d'argent par MgO, et à plus forte raison par BaO, est totale en peu de temps et à la température ordinaire.

Quoique les faits trouvés par mes recherches soient peu nombreux, j'en tire la conclusion que le degré d'affinité des bases, ainsi que l'on comprend cette expression en chimie, est autre chose que le degré d'affinité déterminé par la dissociation électrolytique.

En finissant je veux insister sur le fait que M. E. LELLMANN [1]) aboutit à la même conclusion par ses recherches sur les acides.

Hoorn, Décembre 1893.

---

1) LIEBIG's Ann. 260, p. 269.

Sur les acides dinitroalkyliques de Frankland,

PAR M.M. A. P. N. FRANCHIMONT ET H. VAN ERP.

(Communication provisoire.)

Le 19 Juin 1856 M. E. FRANKLAND communiqua à la Société Royale de Londres, qu'en faisant réagir l'oxyde d'azote sur le zinc-éthyle et -méthyle, et en traitant le produit par de l'eau, il avait obtenu des sels de zinc d'acides, auxquels il donna les noms d'acide dinitroéthylique et -méthylique. Au moyen de ces sels de zinc il prépara d'autres sels, mais il ne réussit pas à en séparer les acides. Ceux-ci se décomposaient déjà, en solution aqueuse, lentement à la température ordinaire. En faisant réagir à 0° l'acide sulfurique fort sur les sels il obtint du protoxyde d'azote, mêlé d'un peu d'oxyde d'azote, d'azote et d'un hydrocarbure non saturé.

Quant à la constitution rationnelle de ces acides, dit-il, il est bien difficile d'arriver à un résultat satisfaisant. On pourrait les considérer en rapport avec le type acide hypoazotique, en admettant dans celui-ci un atome double d'azote et en outre un atome d'oxygène substitué par un radical alcoolique; ou bien on peut les rapporter au type acide azoteux, dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par un radical alcoolique et un autre par l'oxyde d'azote. Il préfère la dernière interprétation.

Ni FRANKLAND lui-même, qui indiqua en 1880 une amélioration de la méthode pour obtenir ces sels de zinc, ni les autres chimistes, qui avant ou après ce temps se sont occupés de ces corps, n'en ont séparé les acides.

M. ZUCKSCHWERDT, qui prépara en 1874 dans le laboratoire de M. WISLICENUS le sel de zinc et publia des spéculations sur la structure chimique de l'acide libre, réduisit le sel en solution alcaline, tantôt avec de l'amalgame de sodium, tantôt avec de la poudre de zinc et une lessive de potasse, et obtint l'amine et de l'ammoniaque en quantité à peu près théorique. Il en conclut que le groupe alkyle est lié à l'azote et non à l'oxygène, de sorte que la formule

$$\begin{array}{l} Az - O - C_nH_{2n+1} \\ \| \\ AzOH \end{array}$$

ne saurait exprimer la constitution de l'acide, mais qu'il faudra choisir entre ces deux

$$\begin{array}{l} Az - C_nH_{2n+1} \\ | > O \\ Az - OH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} Az - C_nH_{2n+1} \\ \wedge \\ OH\,Az = O \end{array},$$

dont il croit la première plus vraisemblable que la seconde, parce qu'elle indique mieux, selon son opinion, le caractère acide du composé.

En 1882 M. ZORN étudia l'action de la potasse alcoolique et obtint l'amine et de l'acide azotique; il croit que l'on peut considérer l'acide dinitroéthylique comme éthylnitro-imide $C_2H_5AzH . AzO_2$.

Depuis ce temps on ne s'est plus occupé de ces corps.

En 1887 l'un de nous, en recherchant les règles selon lesquels l'acide azotique agit sur les corps renfermant de l'hydrogène, lié soit au carbone soit à l'azote, trouva les nitramines acides, qu'il étudia un peu avec M. KLOBBIE en 1888.

Ces composés sont très stables à l'état libre; ils ont un caractère très acide, décomposent p. e. les carbonates, et se

laissent très facilement préparer en grandes quantités, soit au moyen des alkyluréthanes, soit au moyen des alkyloxamides, et de quelques autres manières. Si l'on soumet les alkyluréthanes ou les alkyloxamides à l'action de l'acide azotique (réel) [1]) on obtient des dérivés nitrés, décomposables par l'ammoniaque en fournissant les combinaisons des nitramines acides avec l'ammoniaque, dont on sépare les nitramines au moyen d'acide sulfurique faible. La méthylnitramine, obtenue de cette façon, se cristallise en de très grands cristaux prismatiques. Sa formation, sa transformation en diméthylnitramine et la réduction de celle-ci en diméthylhydrazine, et quelques-unes de ses propriétés ne laissèrent aucun doute sur sa structure chimique, si du moins il n'y avait pas de migration intramoléculaire.

Dès l'obtention de la méthylnitramine $CH_3 . AzH . AzO_2$ la question de l'identité avec l'acide dinitrométhylique de Frankland, auquel la même composition empirique est attribuée, se présenta. Cependant elle fut écartée par la considération, que la méthylnitramine est un corps assez stable, facile à isoler, tandis que Frankland décrit ses acides comme impossibles à isoler et très facilement décomposables; néanmoins seule une comparaison des deux corps pouvait décider définitivement la question. Beaucoup d'autres raisons avaient fait différer cet examen, lorsque de nouveau l'attention y fut attirée par la nouvelle édition du Beilstein, dans laquelle après la déscription de la méthylnitramine p. 1118 on trouve p. 1522 pour l'acide dinitrométhylique les deux formules

$$\begin{array}{c} CH_3 . Az—Az . OH = CH_3 . AzH . AzO_2 \\ \vee \\ O \end{array},$$

ce qui pourrait faire conclure à l'identité. Quelques semaines plus tard mon collègue et ami M. E. Bamberger de Zurich me demanda mon opinion sur cette identité, et c'est ce qui

1) Le rendement est souvent moindre avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

me fit proposer à M. H. van Erp de s'unir à moi afin d'élucider ensemble ce point.

Voici ce que nous avons observé jusqu'ici. Si l'on prend le sel de zinc ou celui de cuivre de la méthylnitramine, qu'on le dissout dans l'eau, et qu'on y ajoute de l'acide sulfurique faible, on ne remarque aucun dégagement de gaz, aucune coloration, aucune odeur, et si l'on extrait la solution par l'éther, l'on obtient après la distillation de celui-ci un résidu qui, en le versant dans une soucoupe, se prend en masse et n'est autre chose que la méthylnitramine.

Au contraire si l'on prend le dinitrométhylate de zinc ou de cuivre préparé selon les indications de Frankland, et qu'on le traite de la même façon on remarque un faible dégagement de gaz, une odeur piquante et une légère coloration jaunâtre du liquide. Extrait par l'éther, celui-ci laisse après une distillation prudente un résidu qui, versé dans une soucoupe, fournit immédiatement des cristaux très bien formés très réfringents, ne ressemblant nullement à ceux de la méthylnitramine. De ces cristaux, pressés entre du papier buvard, on a déterminé le point de fusion, qui se trouva environ vingt degrés plus haut que celui de la méthylnitramine. Ces cristaux ne renferment pas de zinc. Il semble qu'ils ne sont pas stables en présence de l'acide sulfurique. Nous croyons que ces faits suffisent provisoirement pour établir la non-identité de la méthylnitramine et de l'acide dinitrométhylique de Frankland.

Nous avons l'intention d'examiner plus à fond ces acides et s'il est possible de déterminer leur structure chimique, mais surtout de les comparer plus en détails avec les nitramines.

En nous réservant l'étude des acides de Frankland, nous l'avons cru utile de publier dès maintenant le premier résultat obtenu, afin de ne pas se laisser fixer une opinion erronée.

Leide, Décembre 1893.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

B.

Pages.

BAKHUIS ROOZEBOOM. Voyez : ROOZEBOOM.

BEIJERINCK (M. W.). Sur la fermentation butylalcoolique et le ferment butylique 141

BEMMELEN (J. M. VAN) et KLOBBIE (E. A.). Sur l'oxyde ferrique amorphe et hydraté, sur l'hydrate ferrique cristallin et sur les ferrites de potassium et de sodium 247

BOESEKEN (J.). Sur un sel acide de cuivre de l'acide quinoléique. 253

BRUYN (C. A. LOBRY DE). Préparation de l'orthodinitrobenzine. 231

—— Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants. 233

—— Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide. . 262

—— et FRANCHIMONT (A. P. N.). Dérivaux ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone 286

D.

DEVENTER (CH. M. VAN). Sur une réaction peu connue des azotites et ses applications 235

—— Note relative à la communication sur le dosage gazométrique des azotites au moyen de la réaction de Schäffer. 238

—— et JÜRGENS (B. H.). Sur l'application de la réaction de Schäffer sur les azotites pour l'examen de l'eau potable . 236

DORP (W. A. VAN). Voyez : HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN).

E.

ELION (H.). Sur une décomposition partielle de la bière, du moût et du houblon causée par ébullition, et sa relation au dosage de l'acide carbonique et à la recherche de l'acide sulfureux 262

Pages.

ERP (H. VAN). Voyez: FRANCHIMONT (A. P. N.) et ERP (H. VAN).
ELJKMAN (J. F.). Recherches réfractométriques 157, 268

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.). Voyez: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et FRANCHIMONT (A. P. N.).
FRANCHIMONT (A. P. N.). Sur les deux pentacétates de la glucose. 310
—— et ERP (H. VAN). Sur les acides dinitroalkyliques de Frankland (Communication provisoire). 330

H.

HOFF (J. H. VAN 'T). Sur la théorie des solutions 32
HOLLEMAN (A. F.). Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide phosphorique. 1
—— Synthèse de la dioxime de l'oxanilide (oxalène-dianilidoxime) 290
—— Sur la formule de structure des fulminates et sur le dibromenitracétonitrile 308
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique 12
—— Sur l'éther ortho-éthylcamphorique 23

K.

KLOBBIE (E. A.). Voyez: BEMMELEN (J. M. VAN) et KLOBBIE (E. A.).
KOLK (J. E. C. SCHROEDER VAN DER). Contributions à la connaissance des cristaux mixtes de salmiac et de chlorure ferrique 298

M.

MULDER (E.). Sur une combinaison cétonique, dérivée de l'acide tartrique 51
MIJERS (J.). La formule du chlorure de chaux. 30
—— Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles 315

P.

PLAATS (J. D. VAN DER). Sur les poids atomiques de Stas. . 249
PLUGGE (P. C.). Contribution à la connaissance de la cerbérine. 26

R.

Pages.

RETGERS (J. W.). Contributions à la connaissance de l'isomorphisme XVI, XVII, XVIII et XIX 219
—— L'iodure de méthylène comme dissolvant 228
—— Le phosphore rouge n'est pas amorphe 230
—— Sur un azotate calcique anhydre cristallisant dans le système régulier 251
—— Les produits de sublimation de l'arsénic 302
ROMBURGH (P. VAN). L'acide cyanhydrique dans les plantes . 50
ROMLJN (G.). Sur le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau . 241
ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS). Sur la courbe de solubilité de deux sels produisant aussi bien un sel double que des cristaux mixtes, étudiée spécialement pour les mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique 37
—— Les hydrates du chlorure ferrique. 205
RIJN (J. J. L. VAN). Etude sur la carpaïne, l'alcaloïde des feuilles du Carica Papaya Linné 238

S.

SCHREINEMAKERS (F. A. H.). Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse 203
SMITS (A.). Sur l'azoture de magnésium 198
STORTENBEKER (W.). Sur les chlorures d'iode, spécialement par rapport à la loi de Raoult 45

V.

VISSER (L. E. O. DE). Expériences avec le manocryomètre. . 101
—— Une expérience de cours. 154

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétaldoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.
Acétamide. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.
Acétonitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.
Acétoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.
Acide acétique. Purification de l'acide acétique. L. E. O. de Visser. p. 115—119.
Acide acrylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.
Acide angélique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.
Acide azélaïque. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.
Acide benzoïque. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 184, 269.
Acide brassidique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 163.
Acide butyrique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164, 284.
Acide carbonique. Dosage de l'acide carbonique dans la bière. H. Elion. p. 255—262.
Acide cérotique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.
Acide crotonique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.

Acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique dans les plantes. P. van Romburgh. p. 50.

Acide élaïdique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 163.

Acide érucique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 163.

Acide glutarique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.

Acide heptylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164, 284.

Acide α-β-hydrosorbique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 162.

Acide β-γ-hydrosorbique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 162.

Acide isobutyrique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164.

Acide laurique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.

Acide lévulique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278, 285.

Acide nonylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.

Acide oléïque. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman p. 162.

Acide palmitique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.

Acide phénylacétique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 184, 285.

Acide phénylpropionique. Refraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 184, 285.

Acide phénylvalérianique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 184, 285.

Acide phosphorique. Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide phosphorique. A. F. Holleman. p. 1—11.

Acide propionique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 164, 283.

Acide pyruvique. E. Mulder. p. 86—93. Préparation. p. 86—89. Pyruvate de cuivre. p. 87—89. L'acide pyruvique vis-à-vis de l'eau de baryte en excès. p. 89—93.

Acide quinoléique. Sur un sel acide de cuivre de l'acide quinoléique. J. Boeseken. p. 253—254.

Acide sébacique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.

Acide stéarique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 165, 284.

Acide succinyl-succinique. Formation de l'acide succinyl-succinique. E. Mulder. p. 71—76, 99.

Acide sulfureux. Recherche de l'acide sulfureux dans la bière. H. Elion. p. 255—262.

Acide tartrique. Sur une combinaison cétonique, dérivée de l'acide tartrique. E. Mulder. p. 51—100.

[Sur la combinaison cuivrique cristallisée dérivée du produit soluble formée par l'action du chlorure d'éthyle sur le disodium-tartrate d'éthyle. p. 51—53. Température de décomposition, eau de cristallisation. p. 53—55. Sur quelques autres propriétés de la combinaison cuivrique. p. 55. Sur un produit cuivrique cristallisé à l'aspect légèrement changé. p. 56. Sur le produit de décomposition de la combinaison cuivrique cristallisée par l'hydrogène sulfuré. p. 56—58. Le disodium-tartrate d'éthyle en solution alcoolique, vis-à-vis du chlorure cuivrique et ferrique et ce mélange vis-à-vis de l'eau. p. 58—60. L'éthylate de sodium vis-à-vis de la combinaison cuivrique cristallisée. p. 60—62. Sur l'éthylate de cuivre. p. 62—63. La soude caustique envers la combinaison cuivrique cristallisée. p. 63—65. La combinaison cuivrique cristallisée vis-à-vis de la phénylhydrazine. p. 65. Le liquide-mère de la combinaison cuivrique. p. 65—66. Combinaison cuivrique dérivée du produit dit insoluble. p. 66—67. La solution du disodium-tartrate d'éthyle versée directement dans l'éther absolu. p. 68. Composition du produit A et de la combinaison cuivrique cristallisée, que l'on peut en préparer. p. 69. Sur le disodium-racémate d'éthyle et sur l'action du chlorure d'éthyle sur ce corps. p. 69—71. Sur la formation de l'acide succinyl-succinique. p. 71—76. Combinaison barytique dérivée du produit insoluble. p. 76—78. La combinaison barytique dérivée du produit insoluble vis-à-vis du bioxyde de carbone. p. 78—79. Produit soluble. p. 79—80. Appendice. p. 80. Remarques concernant les analyses. p. 80—81. Propriétés du corps barytique dérivé du produit insoluble. p. 82—83. Le produit soluble vis-à-vis de la phénylhydrazine. p. 83. Sur une combinaison cristalline dérivée des composés barytiques du produit soluble et du produit insoluble. p. 83. Combinaison cristallisée dérivée du corps barytique du produit soluble. p. 83—85. Combinaison cristallisée dérivée du corps barytique du produit insoluble. p. 85. La combinaison barytique du produit soluble et du produit insoluble envers l'acétate de baryte. p. 85—86. *Appendice.* (Concernant les acides pyruvique et tartrique). Acide pyruvique. Préparation. p. 87—89. L'acide pyruvique vis-à-vis de l'eau de baryte en excès. p. 89—93. Tartrate de baryte neutre. p. 93—94.

Formation du tartrate neutre d'éthyle sans acide inorganique. p. 94. Résultats. p. 95—97. *Appendice.* 1. L'éthylate de cuivre. p. 98. 2. Action du disodium-tartrate d'éthyle sur le chlorure cuivrique. p. 98. 3. Pyruvate cuivrique. p. 98—99. 4. Tartrate de baryte; l'acide tartrique vis-à-vis de l'alcool. p. 99. 5. Acide succinyl-succinique. p. 99—100.]

Acide tiglique. [Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 161.

Acide m-toluylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 178.

Acide o-toluylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 178.

Acide undécylénique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 162.

Acides dinitroalkyliques. Sur les acides dinitroalkyliques de Frankland. A. P. N. Franchimont et H. van Erp. (Communication provisoire). p. 330—333.

Affinité. Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles. J. Myers. p. 315—329.

Alcool benzylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186.

Alcool butylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.

—— Voyez: *Fermentation.*

Alcool éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 168.

—— Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants, etc. C. A. Lobry de Bruyn. p. 233—234.

Alcool cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 168.

Alcool heptylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 168.

Alcool propylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.

Aniline. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186, 269.

Anisol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.

Arsénic. Les produits de sublimation de l'arsénic. J. W. Retgers. p. 302—305.

Azotate calcique. Sur un azotate calcique anhydre cristallisant dans le système régulier. J. W. Retgers. p. 251—252.

Azotites. Sur une réaction peu connue des azotites et ses applications. Ch. M. van Deventer. p. 235—236.

[Application de la réaction de Schäffer sur les azotites pour

l'examen de l'eau potable. Ch. M. van Deventer et B. H. Jürgens. p. 236. Note relative à la communication sur le dosage gazométrique des azotites au moyen de la réaction de Schäffer. Ch. M. van Deventer. p. 238.]

Azoture de magnésium. Sur l'azoture de magnésium. A. Smits. p. 198—202.
[Préparation. p. 198—200. Analyses. p. 200—202].

B.

Bases. Sur le degré d'affinité de quelques bases minérales insolubles. J. Myers. p. 315—329.

Benzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 174.

Benzonitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

Benzylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186.

Bière. Sur une décomposition partielle de la bière, du moût et du houblon causée par l'ébullition, et sa relation au dosage de l'acide carbonique et à la recherche de l'acide sulfureux. H. Elion. p. 255—262.

Bromure propylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 283.

n-**Butyrate éthylique.** Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277, 284.

C.

Camphorbenzylimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 14.

Camphorbenzylisoimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 17—18.

Camphoréthylisoimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 17.

Camphorméthylimide. Préparation et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 13.

Camphorméthylisoimide. Préaaration et propriétés. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 15—17. Transformation en camphorméthylimide. *iid.* p. 17.

Capronitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.

Carpaïne. Etude de la carpaïne, l'alcaloïde des feuilles de Carica Papaya Linné. J. J. L. van Rijn. p. 238—241.

Carvacrol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

Cerbérine. Contribution à la connaissance de la cerbérine. P. C. Plugge. p. 26—29.

Chlorure ammonique. Courbe de solubilité des mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 37—44.

—— Cristaux mixtes avec les chlorures ferrique, nickeleux, cobalteux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—302.

Chlorure cadmique. Cristaux mixtes de ce sel avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures ferrique, nickeleux et cobalteux. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

Chlorure cobalteux. Cristaux mixtes de ce sel avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures ferrique, nickeleux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

Chlorure de chaux. La formule du chlorure de chaux. J. Myers. p. 30—32.

Chlorures d'iode. Sur les chlorures d'iode, spécialement par rapport à la loi de Raoult. W. Stortenbeker. p. 45—49.

Chlorure ferrique. Courbe de solubilité des mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 37—44.

—— Les hydrates du chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 205—218.

[I. Les hydrates et leur solubilité. p. 205—211. II. La forme des courbes de solubilité. p. 211—213. III. Aperçu des courbes représentant les équilibres stables et instables. Sursaturation. p. 213—215. IV. Pressions de vapeur. p. 215—217. V. Chaleur de dissolution. p. 217. Composition des solutions saturées. p. 218.]

—— Cristaux mixtes du chlorure ferrique avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures nickeleux, cobalteux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

Chlorure nickeleux. Cristaux mixtes de ce sel avec le chlorure ammonique et en outre avec les chlorures ferrique, cobalteux et cadmique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—301.

m-Crésol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

o-Crésol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

p-Crésol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

Cristaux mixtes. Contributions à la connaissance des cristaux mixtes de salmiac et de chlorure ferrique. J. L. C. Schroeder van der Kolk. p. 298—302.

[Cristaux mixtes de salmiac et de quelques chlorures métalli-

ques (Fe_2Cl_6, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CdCl_2$). p. 298—300. Cristaux mixtes de salmiac avec deux chlorures des métaux Fe, Co, Ni ou Cd. p. 300—301].

Cyanure benzylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

D.

Diamine de pentaméthylène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 274.

Dibenzyle. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

Dibromenitroacétonitrile. A. F. Holleman. p. 308—310.

Dibromure d'éthylène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 274.

Dibromure de triméthylène. Réfraction et dispersion moléculaires J. F. Eykman. p. 273.

Diéthylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.

Diéthylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.

Diphényle. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

Diphénylméthane. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 185.

Dipropylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.

Disodium-tartrate éthylique. Voyez: *Acide tartrique.*

Dithiooxanilide. Préparation. A. F. Holleman. p. 293—294. Action de l'hydroxylamine sur ce corps. *id.* p. 294—296.

Dosage de l'acide phosphorique. A. F. Holleman. p. 1—11.

—— gazométrique des azotites. Ch. M. van Deventer. p. 235, 238.

—— de l'oxygène libre dans les eaux. *id.* p. 237.

Durol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.

E.

Eaux potables. Recherche des azotites dans les eaux potables. Voyez: *Azotites.*

Étain. Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide. C. A. Lobry de Bruyn. p. 262—268.

Ether ortho-éthylcamphorique. Sur l'éther ortho-éthylcamphorique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 23—25.

Ethylate cuivrique. E. Mulder. p. 62—63, 89.

Expérience. Une expérience de cours. L. E. O. de Visser. p. 154—156.

F.

Fermentation. Sur la fermentation butylalcoolique et le ferment butylique. M. W. Beyerinck. p. 141—153.
Ferment butylique. M. W. Beyerinck. p. 141—152.
Ferrite potassique. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie. p. 248.
Ferrite sodique. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie. p. 248.
Formamide. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.
Fulminates. Sur la formule de structure des fulminates et sur le dibromenitroacétonitrile. A. F. Holleman. p. 308—310.
[Partie théorique p. 308—309. Partie expérimentale. p. 309—310].

G.

Glucose. Sur les deux pentacétates de glucose. A. P. N. Franchimont. p. 310—314.
Guajacol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.
—— Éther méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.
—— Ether éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.
—— Ether cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277.

H.

n-**Heptylamide.** Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 173.
Heptylamine. Réfraction et dispersion moléculaires J. F. Eykman. p. 274, 283.
Hexaéthylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.
Houblon. Voyez: *Bière.*
Hydrates de carbone. Dérivés ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone. C. A. Lobry de Bruyn et A. P. N. Franchimont. p. 286—289.
Hydrates ferriques amorphe et cristallin. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie. p. 247—248.

I.

Iode (Chlorures d'). Les chlorures d'iode par rapport à la loi de Raoult. W. Stortenbeker. p. 45—49.

Iodure cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 181.

Iodure de méthylène. L'iodure de méthylène comme dissolvant. J. W. Retgers. p. 228—230.

Iodure plombico-potassique. Sur l'équilibre entre l'iodure plombico-potassique et sa solution aqueuse. F. A. H. Schreinemakers. p. 203—204.

Iodure propylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 181.

p-Isobutylphénol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 178.

Isoimides. Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 12—22.
[Camphor méthylisoimide. p. 15—18. Camphor éthylisoimide. p. 18. Camphor benzylisoimide. p. 18. Phtalméthylimide et phtalméthylisoimide. p. 19. Constitution des isoimides. p. 19—22].

Isomorphisme. Contributions à la connaissance de l'isomorphisme. J. W. Retgers. p. 219—228.
XVI. L'isomorphisme des ferrates et des sulphates, séléniates, etc. p. 219—221.
XVII. L'isomorphisme des tellurates et des osmiates. p. 221—223.
XVIII. Appendice au chapitre X (Les sulfotungstates et sulfomolybdates potassiques et ammoniques.) p. 223—226.
XIX. Les cristaux mixtes du salmiac et du chlorure ferrique. p. 221—228.

L.

Laurate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 277, 284.

Loi de Raoult. Les chlorures d'iode par rapport à la loi de Raoult. W. Stortenbeker. p. 45—49.

M.

Malonate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 276.

Malonate méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.

Manocryomètre. Expériences avec le manocryomètre. L. E. O. de Visser. p. 101—140.

[Préliminaires. p. 101—102. *Revue historique* p. 104—114. *Choix du corps chimique.* p. 114—115. Expériences faites par l'auteur. p. 115—138. *a.* La purification de l'acide acétique, p. 115—119. *b.* Description des appareils. p. 119—127. (1⁰. Le manocryomètre. p. 119—121. 2⁰. Bain à température constante. p. 121—122. 3⁰. Les thermomètres. p. 122—123. 4⁰. Le calorimètre à acide acétique. p. 123—125. 5⁰. Le dilatomètre. p. 125—126. 6⁰. Le calorimètre à eau. p. 126—127.) *c. Disposition et résultats des expériences.* (1⁰. Concernant $\frac{dT}{dp}$. p. 127—129. 2⁰. Concernant $\frac{\sigma - T}{r}$. p. 130—132. 3⁰. Concernant $\sigma - T$. p. 132—136. 4⁰. Concernant r. p. 136—138.) Résumé. p. 138—140.]

Méthyléthylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 171.

Méthylhexylcétone. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 171.

Moût. Voyez: *Bière.*

O.

Octylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 274, 283.

Oenanthaldoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.

Orthodinitrobenzène. Préparation de l'orthodinitrobenzène. C. A. Lobry de Bruyn. p. 180.

Oxalate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.

Oxalate méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 275.

Oxalène-dianilidoxime. Synthèse. A. F. Holleman. p. 290—291.

Oxanilides. Synthèse de la dioxime de l'oxanilide (oxalène-dianilidoxime). A. F. Holleman. p. 290—297.

[Avant propos. p. 290—293. Préparation de la dithiooxanilide. p. 293—294. Action de l'hydroxylamine sur la dithiooxanilide. p. 294—296. Formes cristallines déterminées par M. F. J. P. van Calker. p. 296—297.]

Oxyde ferrique. Sur l'oxyde ferrique amorphe et hydraté, sur l'hydrate ferrique cristallin et sur les ferrites de potassium et de sodium. J. M. van Bemmelen et E. A. Klobbie. p. 247—248.

Oxygène. Sur le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. G. Romyn. p. 241—247.

P.

Paraffine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 170.

Pentacétates de la glucose. Sur les deux pentacétates de la glucose. A. P. N. Franchimont. p. 310—314.

Pentaéthylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.

Pentaméthylèneglycol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 273.

Phénate cétylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.

Phénate isoamylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.

Phénétol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 182.

Phénol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

Phénylacétate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278—285.

Phényléthylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 186, 285.

Phosphore. Le phosphore rouge n'est pas amorphe. J. W. Retgers. p. 230—231.

Phosphure d'étain. Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide. C. A. Lobry de Bruyn. p. 262—268.

Phtaldiméthyldiamide. Préparation de la phtaldiméthyldiamide. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 18.

Phtalméthylisoimide. Formation probable par l'action de l'acide phtalméthylamique sur le chlorure d'acétyle, etc. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 18.

Poids atomiques. Sur les poids atomiques de Stas. J. D. van der Plaats. p. 249—251.

Propionaldoxime. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 180.

Propionamide. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172.

Propionate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 274, 284.

Propionitrile. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 172, 283.

Propylamine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 183, 274.

Propylbenzène. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 175.

Pyruvate cuivrique. E. Mulder. p. 98.

R.

Réaction de Schäffer. Voyez: *Azotites.*

Réfractométrie. Recherches réfractométriques. J. F. Eykman. p. 157—197, 268—285.

S.

Sébaçate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 276.

Sébaçate méthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.

Solubilité. Sur la courbe de solubitité de deux sels produisant aussi bien un sel double que des cristaux mixtes, étudiée spécialement pour les mélanges de sel ammoniaque et de chlorure ferrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 37—44.

Solutions. Sur la théorie des solutions. J. H. van 't Hoff. p. 32—37.

Succinate éthylique. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 276.

T.

Tartrate barytique. E. Mulder. p. 93—94, 99.

Tartrate diéthylique. Formation sans acide inorganique. E. Mulder. p. 94.

Thymol. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 177.

p-Toluidine. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.

Triphénylméthane. Réfraction et dispersion moléculaires. J. F. Eykman. p. 278.

Tropine. La formule de la tropine. J. F. Eykman. p. 305—308.